Brest 1971

Série : B
N° d'ordre : 10
N° de série : 8
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 5873

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES de la MATIERE et de la MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Patrick DORVAL

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES FAIBLES. INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES VIBRATEURS C-H DE QUELQUES MOLECULES CYCLIQUES.

Soutenue le 9 novembre 1971 devant la commission d'examen

M. P. SAUMAGNE	Président
M. J. LASCOMBE	Examinateurs
M. J. LAURANSAN	

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0010

Série : B
N° d'ordre : 10
N° de série : 8
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 5873

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES de la MATIERE et de la MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Patrick DORVAL

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES FAIBLES. INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES VIBRATEURS C-H DE QUELQUES MOLECULES CYCLIQUES.

Soutenue le 9 novembre 1971 devant la commission d'examen

M. P. SAUMAGNE	Président
M. J. LASCOMBE	Examinateurs
M. J. LAURANSAN	

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. LE BRIS Raymond François

U.E.R. SCIENTIFIQUES

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie).

Professeurs	M. BOCLE Jean	T	(Mathématiques)
	M. DIDIER Jean	T	(Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T	(Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP	(Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T	(Physique)
	M. QUERRE Julien	T	(Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T	(Chimie)
Professeurs sans chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée		(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline		(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean		(Océanographie)
	M. SERPOLAY Roger		(Physique)
Maître de Conférences	M. BABIN Claude		(Géologie)
	M. BERTHE Guy		(Mathématiques)
	M. BROISE Michel		(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude		(Mathématiques)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline		(Chimie)
	M. COURTOT Pierre		(Chimie)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine		(Physique)
	M. GENIN Robert		(Physique)
	M. GRAVELLE Michel		(Géologie)
	M. GUERCHAIS Emile		(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques		(Chimie)
	M. LUCAS Albert		(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph		(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel		(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude		(Biologie Animale)
	M. PICARD Elie		(Physique)
	M. QUIVY Denis		(Physique)
	M. RENOUX André		(Physique)
	M. STURTZ Georges		(Chimie)
	M. WOLFF Claude		(Physique)
	M. N.....		(Chimie)
Chargés d'Enseignement	M. CARVALLO Michel		(Mathématiques)
	M. N.....		(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université

M. PRIOL Yves.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur le Professeur SAUMAGNE, à qui j'exprime ma sincère gratitude pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et le soin constant qu'il a pris de mes recherches.

Monsieur LASCOMBE, Professeur à l'Université de Bordeaux I, m'a fait bénéficier de ses conseils et m'a fait l'honneur de venir juger ce travail ; je suis heureux de lui exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements.

Monsieur LAURANSAN, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, m'a fait bénéficier de son aide amicale et de ses encouragements. Je tiens à l'en remercier.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur LUMBROSO, Maître de Recherches au C.N.R.S. ; son aide précieuse m'a permis de mener à bien les calculs de charges, dont j'ai eu besoin dans ce travail.

Je dois à Madame LUMBROSO-BADER, Professeur à l'Université de Paris VI, et à Mademoiselle CHENON, Attachée de Recherches au C.N.R.S. de m'avoir fait bénéficier, au cours de fructueuses discussions de leur compétence en résonance magnétique nucléaire; je les prie de croire à mes respectueux remerciements.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au Laboratoire. Que plus particulièrement, mes camarades PERON et M. SENECHAL dont la collaboration m'a été précieuse, reçoivent avec mes remerciements, l'assurance de ma sincère amitié.

Enfin je ne saurais oublier Mesdames SAUMAGNE et L'HELGOUARC'H, Mademoiselle CUEFF, Messieurs COPILLET, MARC et CASTEL, auxquels je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION GENERALE 1

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES EFFETS DES SOLVANTS SUR LES FREQUENCES DE DEFORMATION HORS DU PLAN γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE, N-METHYLPYRROLE, CYCLOPENTADIENE et ETHYLENE

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I : RESUME DES THEORIES DES EFFETS DE SOLVANTS 7

CHAPITRE II : MODELE ELECTROSTATIQUE LOCALISE 16

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 26

CHAPITRE IV : APPLICATION DU MODELE D'INTERACTION ELECTROSTATIQUE LOCALISEE A UNE MOLECULE NON CYCLIQUE : L'ETHYLENE 34

CONCLUSION 39

DEUXIEME PARTIE

Pages

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES LARGEURS DES BANDES D'ABSORPTION DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE ET N-METHYLPYRROLE.

INTRODUCTION 42

CHAPITRE I : METHODES DE MESURE DES LARGEURS DE BANDES, $\Delta\nu\ ^1/_2$ 44

CHAPITRE II : ETUDE DES REORIENTATIONS EN SOLUTION DES MOLECULES DE BENZENE, THIOPHENE ET FURANNE..... 53

CHAPITRE III : INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES LARGEURS DES BANDES DE DEFORMATION HORS DU PLAN γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE et N-METHYLPYRROLE 69

CONCLUSION 76

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES INTENSITES DES VIBRATIONS γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE, N-METHYLPYRROLE et ν(C-H) DES MOLECULES DE THIOPHENE ET FURANNE

INTRODUCTION 80

CHAPITRE I : METHODES DE MESURE DES INTENSITES 81

CHAPITRE II : INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES INTENSITES DES VIBRATIONS DE DEFORMATION HORS DU PLAN ν_{11} DES MOLECULES DE BENZENE ET PYRIDINE, ET ν_{19} DES MOLECULES DE THIOPHENE, FURANNE ET N-METHYLPYRROLE 88

CHAPITRE III : ETUDE DE L'INTENSITE DU MASSIF D'ABSORPTION DES VIBRATIONS DE VALENCE ν(C-H) DES MOLECULES DE THIOPHENE ET DE FURANNE DISSOUTES DANS DIVERS SOLVANTS. 98

CONCLUSION 110

QUATRIEME PARTIE

Pages

COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CEUX DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 113

CONCLUSION GENERALE 120

APPENDICE I : REPRESENTATION DES MODES NORMAUX DE VIBRATION ETUDIES DANS CE TRAVAIL 124

APPENDICE II : CALCULS DE LA CHARGE DE SOMMET q 125

APPENDICE III : CONDITIONS EXPERIMENTALES 131

BIBLIOGRAPHIE 134

INTRODUCTION GENERALE

La spectroscopie de vibration est une méthode de choix pour l'étude des interactions moléculaires. Aussi, depuis une trentaine d'années, a-t-elle donné lieu à de nombreux travaux portant sur les interactions soluté-solvant . Les premières publications ont été consacrées aux vibrations de valence ν(X-H) d'hydracides halogénés et de composés où X représente un atome d'azote (pyrrole, amines ...) ou un atome d'oxygène (eau, alcools, phénols ...). De tels composés lorsqu'on les dissout dans des solvants accepteurs de proton forment des associations moléculaires par pont d'hydrogène qui, en spectroscopie infrarouge, se manifestent notamment par l'apparition de bandes associées (1)(2)(3)(4)(5).

Par contre, les interactions faisant intervenir le groupement CH ont fait l'objet de beaucoup moins de travaux. C'est ainsi qu'on a surtout envisagé l'effet des solvants sur les groupements CH des molécules d'halogénoalcanes (6)(7)(8)(9)(10)(11) et d'alcynes (10)(12)(13)(14)(15). Dans ces cas, le spectre infrarouge présente

un aspect généralement perturbé par rapport à celui du composé isolé. Très peu d'études concernent les groupements C-H aromatiques. En outre, elles sont fragmentaires soit du fait du choix restreint des solutés ou des solvants, soit parce qu'elles ne portent pas sur l'ensemble des paramètres caractérisant une bande d'absorption, (fréquence, largeur et intensité) (10)(16)(17)(18)(19)(20)(21).

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier et d'interpréter l'influence des solvants sur les groupements C-H des molécules de benzène, pyridine, thiophène, furanne et N-méthylpyrrole.

La première partie sera consacrée à l'effet des solvants sur la fréquence de la vibration de déformation hors du plan en phase γ(C-H) des molécules choisies, ainsi que du cyclopentadiène et de l'éthylène.

Dans la seconde partie, nous envisagerons l'influence des solvants sur la largeur de la bande correspondant à cette même vibration, ainsi que l'effet des réorientations éventuelles en solution sur les largeurs d'autres vibrations C-H des molécules de thiophène, furanne et benzène.

Nous nous attacherons ensuite, toujours pour la vibration de déformation γ(C-H) à l'étude du troisième paramètre caractérisant une absorption : son intensité. Ceci nous amènera à envisager également l'évolution en fonction du solvant du massif d'absorption des vibrations de valence ν(C-H) des molécules de thiophène et furanne.

Nous consacrerons enfin la dernière partie de notre travail à comparer nos résultats avec ceux de la résonance magnétique nucléaire.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES EFFETS DES SOLVANTS SUR LES FREQUENCES DE DEFORMATION HORS DU PLAN γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE, N-METHYLPYRROLE, CYCLOPENTADIENE et ETHYLENE.

INTRODUCTION

L'utilisation de techniques comme les rayons X, la spectroscopie de micro-ondes, ou la diffraction électronique, a permis d'établir la structure plane des molécules étudiées : benzène (22), pyridine (23), thiophène (24), furanne (25), N-méthylpyrrole (26)(27) et cyclopentadiène (28). Par suite, la molécule de benzène isolée appartient au groupe de symétrie D_{6h}, tandis que toutes les autres molécules cycliques appartiennent au groupe C_{2v}.

Les attributions des spectres de vibration ont de même fait l'objet d'études très complètes, tant pour la molécule de benzène (29) que pour celles de pyridine (30), de thiophène (31), de furanne (32), de N-méthylpyrrole (33) et de cyclopentadiène (34). D'une manière générale, le massif d'absorption correspondant aux vibrations de valence ν(C-H) est situé entre 3200 et 3000 cm^{-1} ; il est parfois complexe et d'intensité relativement faible, plus particulièrement pour les hétérocycles. Par contre entre 800 et 600 cm^{-1}, on trouve une bande intense, relativement isolée, correspondant au mouvement en phase des vibrateurs C-H hors du plan du cycle. C'est à l'étude, pour chaque soluté, des variations de fréquence de cette bande d'absorption en fonction du solvant, que nous nous attachons ici.

Après avoir rappelé dans un premier chapitre les différentes théories proposées pour expliquer les variations de fréquence observées en fonction du solvant, nous exposerons dans le deuxième chapitre le modèle que nous utilisons. Le troisième chapitre verra l'exposé de nos résultats expérimentaux portant sur les molécules citées plus haut ainsi que la discussion du modèle proposé. Le quatrième chapitre sera consacré à l'extension du modèle à une molécule simple non cyclique : l'éthylène.

CHAPITRE I

RESUME DES THEORIES DES EFFETS DE SOLVANTS

Les premiers travaux ont fait apparaître qu'une variation de fréquence lors du passage gaz-solution était la caractéristique essentielle de l'effet des solvants sur le vibrateur étudié. Les explications de cette variation ont été recherchées essentiellement dans deux directions que nous exposerons successivement (⁎) :

I) UN EFFET GLOBAL DU MILIEU SUR L'ABSORPTION PROPRE DU SOLUTE FAISANT INTERVENIR LES PROPRIETES ELECTROMAGNETIQUES GLOBALES DU SOLVANT (CONSTANTE DIELECTRIQUE ε, INDICE DE REFRACTION n)

A- Expression de la variation de fréquence en fonction du potentiel perturbateur :

A 1'état gazeux, 1'énergie potentielle d'un vibrateur diatomique s'exprime en mécanique classique par la relation :

$$V = \frac{1}{2} k\, q^2 + \frac{1}{6} k'\, q^3 + \frac{1}{24} k''\, q^4 + \ldots$$

(⁎) Dans les théories exposées ici, la constante d'anharmonicité mécanique de la vibration considérée du soluté est supposée la même à l'état gazeux et à l'état dissous. En outre, ces théories ne font pas actuellement intervenir les forces de répulsion et les forces de London.

et en mécanique quantique par la relation :

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_a$$

Dans la première expression k, k', k'' désignent les dérivées d'ordre 2,3 ... du potentiel par rapport à la coordonnée de vibration q, pour une molécule dans sa configuration d'équilibre ; dans la seconde $\hat{H}_o$ représente l'opérateur hamiltonien pour l'oscillateur harmonique, tandis que $\hat{H}_a$ rend compte de l'anharmonicité des oscillations. Lorsque la molécule diatomique se trouve placée en solution, il est nécessaire de faire intervenir un nouveau terme W, traduisant l'interaction de cette molécule avec les molécules de solvant environnantes :

$$W = W_o + W'q + \frac{1}{2} W''q^2 + \ldots$$

Les expressions écrites plus haut deviennent alors :

$$W = W_o + W'q + \frac{1}{2}(k + W'')\, q^2 + \frac{1}{6}(k' + W''')q^3 + \ldots$$

et

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_a + W \qquad \text{(I-1-1)}$$

Pour de faibles perturbations, il est alors possible de calculer la variation relative de fréquence harmonique $\frac{\Delta\omega}{\omega_o}$:
Par le calcul classique (35)(36) on obtient la relation :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_o} = -\frac{1}{2k}\left[W'' - \frac{k'}{k} W' \right] \qquad \text{(I-1-2a)}$$

et l'application de la méthode des perturbations jusqu'au deuxième ordre à la relation (I-1-1) permet d'obtenir l'expression similaire (42) :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_o} = \frac{B_e}{hc\omega_e^2}\left[W'' - \frac{A}{\omega_e} W'\right] \qquad \text{(I-1-2b)}$$

où $\frac{A}{\omega_e}$ est une constante d'anharmonicité, B_e la constante rotationnelle, h la constante de PLANCK et c la vitesse de la lumière.

B - Calcul du potentiel perturbateur

Pour calculer les termes W' et W'' de l'équation (I-1-2a) KIRKWOOD, BAUER et MAGAT (35)(36) ont utilisé un modèle identique à celui de BELL-ONSAGER (37), ceci pour un dipôle supposé ponctuel et non polarisable, de moment μ donné par la relation :

$$\mu = \mu_o + \mu_t \qquad \text{(I-1-5)}$$

expression où μ_o est le moment permanent et μ_t le moment oscillant. Le dipôle est placé au centre d'une sphère, de rayon a, creusée dans le milieu continu et de constante diélectrique ε. Les molécules de solvant sont alors polarisées par le dipôle, et cette polarisation crée un champ réactif $\vec{R}$:

$$\vec{R} = f.\vec{\mu}$$

expression où f, appelé facteur de champ réactif, est donné par la relation :

$$f = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(I-1-6)}$$

L'énergie d'interaction du vibrateur avec le milieu environnant s'écrit alors :

$$W = -\frac{1}{2}\mu R = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{\mu^2}{a^3} \qquad \text{(I-1-7a)}$$

A l'aide des relations (I-1-2a) (I-1-5) et (I-1-7a) on peut alors calculer le déplacement relatif $\frac{\Delta\nu}{\nu_o}$ de la fréquence en solution par rapport au gaz (fréquence ν_o) :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_o} = \frac{\nu_o - \nu_{solution}}{\nu_o} = -C\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

Dans cette expression, C est une constante dépendant uniquement du soluté. JOSIEN et LASCOMBE (38) ont proposé de remplacer cette relation par la suivante :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_o} = -C\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \qquad \text{(I-1-3)}$$

Ceci revient à négliger la partie de la polarisation électrostatique correspondant à l'orientation moléculaire, et l'expression (I-1-3) n'est donc pas applicable aux solvants polaires.

Sur le graphe $\frac{\Delta\nu}{\nu_o} = f\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)$ on appelera droite K.B.M. la droite joignant l'origine au point représentatif du soluté dissous dans le tétrachlorure de carbone, solvant non polaire pour lequel l'expérience a montré que la relation (I-1-3) était bien vérifiée. L'éloignement relatif des points par rapport à la droite K.B.M. traduit alors soit

l'effet de polarisation par orientation, soit la formation de complexes.

Plus générales sont les expressions calculées toujours dans l'approximation de BELL-ONSAGER par PULLIN (39)(40)(41), BUCKINGHAM (42)(43)(44) et DEVAURE, HUONG et LASCOMBE (45) :

PULLIN et BUCKINGHAM envisagent le cas où le dipole ponctuel est polarisable. L'énergie d'interaction W s'écrit maintenant :

$$W = -\frac{1}{2} \frac{f}{1 - f\alpha} \mu^2 \qquad \text{(I-1-7b)}$$

expression où α représente la polarisabilité de la molécule de soluté. De plus ces auteurs considèrent dans le cas des solvants polaires le facteur de champ réactif f comme étant la somme de deux termes : f_ε donné par la relation (I-1-6) et f_n qui a pour valeur :

$$f_n = \frac{1}{a^3} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$$

PULLIN sépare alors l'effet diélectrique global en trois contributions :

1°) Un effet de distorsion, intervenant lorsque le soluté est lui-même polaire. Il est alors, en effet, polarisé par son propre champ réactif $\vec{R}$. La théorie prévoit que cet effet dépend de la constante diélectrique du solvant (37) et peut par ailleurs provoquer soit un abaissement, soit une élévation de fréquence par rapport à l'état gazeux.

2°) Un effet dit "d'intensité", lié à la polarisation du milieu par le moment dipolaire de transition. Cet effet, généralement faible, proportionnel au carré de l'indice de réfraction n du solvant à la fréquence considérée, provoque toujours un abaissement de fréquence par rapport à l'état gazeux.

3°) Un effet qui traduit la nécessité de tenir compte de l'anharmonicité de la vibration. Cet effet, généralement faible et dépendant du carré de l'indice de réfraction n, provoque soit un abaissement, soit une élévation de fréquence.

Les variations de fréquence observées sont alors données par la relation :

$$\Delta\nu = Af(n^2,V) + A'f(\nu,V)$$

pour les solvants non polaires, et par la relation :

$$\Delta\nu = Bf(n^2,V) + C \quad \{ f(\varepsilon,V) - f(n^2,V) \}$$

pour les solvants polaires. Dans ces expressions A,A',B et C sont des constantes, et V représente le volume molaire du solvant. L'application de ces résultats au cas de la molécule d'acétone dissoute dans une trentaine de solvants de polarités variées, amène PULLIN à constater que les variations de fréquence observées sont proportionnelles à la quantité :

$$F = \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right) \frac{1}{R} + B \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) \frac{1}{R} \qquad \text{(I-1-4)}$$

Dans cette expression R, terme caractérisant la cavité de ONSAGER, est obtenu à partir du volume molaire du solvant V ; enfin B est une constante dépendant du soluté.

A partir des expressions (I-1-2b) (I-1-5) et (I-1-7b) BUCKINGHAM obtient pour les solvants non polaires la relation :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = A + B_o \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) + C_o \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)^2 \qquad \text{(I-1-8)}$$

et pour les solvants polaires la relation :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = B_{oo} + B_{1o}\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) + B_{2o}\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)^2 + B_{o1}\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right) +$$

$$B_{11}\ \frac{(\varepsilon-1)(n^2-1)}{(2\varepsilon+1)(2n^2+1)} + \ldots \qquad \text{(I-1-9)}$$

Pour de faibles déplacements, les expressions (I-1-8) et (I-1-9) peuvent s'écrire respectivement :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + \frac{1}{2}(C_2 + C_3)\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(I-1-10)}$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3\ \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \qquad \text{(I-1-11)}$$

Il faut noter ici que l'expression (I-1-11) ne s'identifie pas à l'équation (I-1-10) lorsque l'on fait $\varepsilon = n^2$.

Envisageant le cas d'un dipôle non polarisable, DEVAURE, HUONG et LASCOMBE considérent l'énergie d'interaction d'une distribution de charges avec un diélectrique :

$$W = -\frac{1}{8\pi}\int E_v(D_s - E_s)\,dv \qquad \text{(I-1-12)}$$

(E_s et D_s sont le champ et l'induction dans le diélectrique, et E_v le champ en l'absence de diélectrique) et appliquent cette relation au dipôle dans le cas du modèle de BELL-ONSAGER.

L'expression (I-1-12) s'écrit alors :

$$W = - (\mu^2_o + \mu_o\mu_t)\, f(\varepsilon) - (\mu^2_t + \mu_o\mu_t)\, f\,(n^2) \qquad \text{(I-1-13)}$$

La relation (I-1-13) permet de calculer les termes W' et W" de la relation (I-1-2a) qui devient, en négligeant les termes en $\mu"_t$:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = A\,\frac{1}{a^3}\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + B\left[\frac{1}{a^3}\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{1}{a^3}\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 - 1}\right] \qquad \text{(I-1-14)}$$

avec

$$A = \frac{\mu'^2_t}{k} - \frac{k'}{k}\,\mu_o\mu'_t \quad \text{et} \quad B = -\frac{k'}{2k^2}\,\mu_o\mu'_t \qquad \text{(I-1-15)}$$

On obtient ainsi une relation voisine de celle obtenue par BUCKINGHAM, mais sans négliger ici l'effet de polarisabilité des solvants polaires ; de plus dans le cas des solvants non polaires ($\varepsilon = n^2$) ou ne possédant pas de moment permanent, l'expression (I-1-14) se ramène à la relation K.B.M. Lorsque la molécule est polaire, les effets de polarisabilité et de polarité du solvant interviennent : si $k' < 0$ et $\mu'_t > 0$, ces deux effets s'ajoutent et dans ce cas la quantité $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ est toujours positive. Il n'en est plus de même si $\mu'_t < 0$.

II) L'EFFET DU MILIEU EST CONSIDERE COMME RESULTANT DE L'INTERACTION SPECIFIQUE ENTRE MOLECULE DE SOLUTE ET MOLECULE DE SOLVANT.

C'est à BELLAMY et collaborateurs que l'on doit d'avoir abordé le problème sous cet angle (46). La méthode consiste à porter l'expression $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ pour un soluté donné dans divers solvants en fonction de l'expression

$\frac{\Delta\nu}{\nu}_r$ obtenue pour un soluté de référence dans les mêmes solvants. La droite obtenue pour un soluté donné a une pente caractéristique ; les différences de pente observées pour divers solutés permettent d'attribuer aux interactions spécifiques une importance plus grande qu'à l'effet diélectrique global du milieu. Cette méthode de comparaison directe a été appliquée par BELLAMY, HALLAM et WILLIAMS, à un grand nombre de couples de vibrateurs semblables, (méthode H.B.W.) (47)(48)(49).

A ce type d'interprétation, se rattache également la méthode de CALDOW et THOMPSON (50) :

Etudiant le comportement du vibrateur C-H de quelques molécules dissoutes dans un certain nombre de solvants de polarités variées, ces auteurs ont montré l'insuffisance de l'effet diélectrique global à rendre compte des déplacements de fréquence observés. Il devient alors nécessaire de prendre en considération les possibilités d'interactions spécifiques. Pour ce, CALDOW et THOMPSON ajoutent aux expressions (I-1-10) et (I-1-11) obtenues par BUCKINGHAM un quatrième terme $C_4\sigma$:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + \frac{1}{2}(C_2 + C_3)\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_4\sigma \qquad \text{(I-1-16)}$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3\ \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_4\sigma \qquad \text{(I-1-17)}$$

$C_4\sigma$ est fonction uniquement des interactions spécifiques, le terme σ (constante de TAFT), caractérisant le centre de charge négatif du solvant. De cette manière il devient possible de déterminer l'importance relative des deux effets étudiés. Ainsi pour l'acide cyanhydrique le terme $C_4\sigma$ étant prédominant, l'effet spécifique l'emporte sur l'effet global, par contre l'étude du vibrateur C = O de quelques cétones montre que les termes C_1 et C_2 l'emportent : l'effet diélectrique global est ici le plus important.

CHAPITRE II

MODELE ELECTROSTATIQUE LOCALISE

I) MODELE DE LA LAU

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, consistant à séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons, l'utilisation des coordonnées internes R permet d'écrire l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'une molécule polyatomique sous les formes suivantes :

$$2T = \sum_{ij} M_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \qquad \text{(I-2-1)}$$

$$2V = 2V_o + 2\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial R_i}\right) R_i + \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}\right) R_i R_j + \text{termes sup.} \qquad \text{(I-2-2)}$$

Dans l'expression (I-2-1) M_{ij} est un coefficient dépendant des masses m_i et de la géométrie de la molécule à l'équilibre.

Si l'énergie est supposée nulle dans la configuration d'équilibre, et si l'on se place dans le cas du potentiel harmonique, l'équation (I-2-2), s'écrit :

$$2V = \sum_{ij} F_{ij} R_i R_j$$

On est alors amené à résoudre l'équation séculaire suivante :

$$|F_{ij} - \lambda M_{ij}| = 0 \qquad \text{(I-2-3)}$$

λ étant relié aux fréquences par la relation :

$$\lambda = 4\pi^2 \nu_o^2$$

avec ν_o, fréquence du mode normal correspondant exprimé en cm^{-1}.

Considérons la vibration de déformation CH hors du plan ν_{11} de la molécule de benzène[§].L'expression du potentiel peut, pour ce cas, se mettre sous une forme simplifiée. Appelons q_i le déplacement de l'atome d'hydrogène par rapport à sa position d'équilibre (figure 1) et k la constante de force pour le mouvement considéré ; le potentiel s'écrit :

$$2V = \Sigma k\, q^2_i$$

---

§ Tous les modes normaux considérés dans le présent travail sont schématisés sur la figure 3, appendice I, page 124.

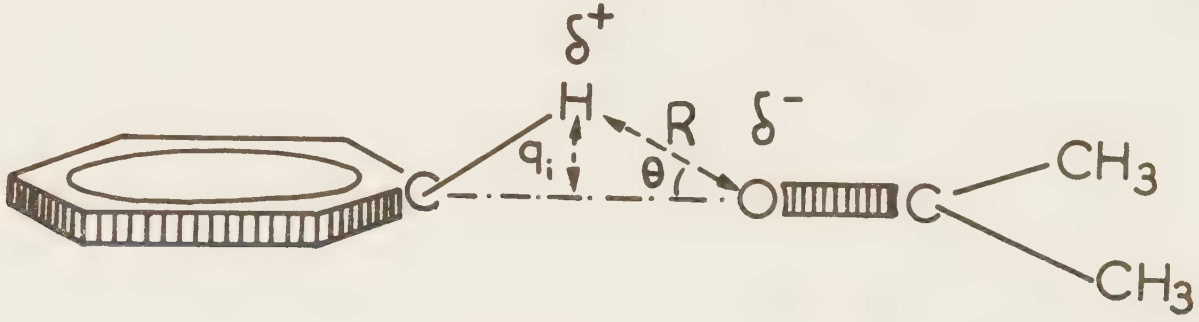


Fig. 1 - Modèle de LA LAU

La résolution de l'équation séculaire, effectuée par WILSON (51) pour la vibration d'une molécule isolée donne :

$$\lambda_{11} = k \frac{m + M}{m M}$$

expression où m est la masse d'un atome d'hydrogène et M la masse d'un atome de carbone.

Le modèle d'interaction spécifique entre une molécule de solvant et une molécule de soluté proposé en premier par LA LAU (figure 1) consiste en l'introduction d'une perturbation de nature électrostatique (16). Lorsque l'on dissout des molécules de benzène dans l'acétone par exemple, il y a apparition d'une force électrostatique entre la charge δ^+ portée par l'hydrogène benzénique, et la charge δ^- portée par l'oxygène de l'acétone, de module :

$$F = \frac{\delta^+ \delta^-}{R^2}$$

r étant la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène. La composante de cette force suivant q s'écrit :

$$F_q = F \sin\theta = F \frac{q}{R} = \frac{\delta^+ \delta^-}{R^3} q$$

A cette force correspond un potentiel :

$$2V' = \frac{\delta^+ \delta^-}{R^3} q^2$$

Le potentiel total devient alors :

$$2V + 2V' = (k + \frac{\delta^+\delta^-}{R^3}) q^2$$

Tout se passe donc comme s'il y avait une constante de force additive :

$$k' = \frac{\delta^+\delta^-}{R^3}$$

On a donc :

$$\lambda_{11} = (k + k') \frac{m + M}{m \cdot M}$$

il est alors facile d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_o} = \frac{k'}{2k} = \frac{\delta^+\delta^-}{2kR^3} \qquad (I-2-4)$$

qui peut s'écrire :

$$\Delta\nu = Ks \qquad (I-2-5)$$

expression où K terme caractéristique du solvant est égal à $\frac{\delta^-}{R^3}$ et s terme caractéristique du soluté, est égal à $\frac{\nu\delta^+}{2k}$.

LA LAU a vérifié cette relation dans le cas du benzène dissous dans l'acétone et l'acétonitrile (17). Par la suite COLE et MICHELL ont repris cette étude en l'étendant à des dérivés substitués du benzène

et en utilisant plusieurs autres solvants (18). Enfin BAZHULIN et CHEKUNOV ont envisagé le cas d'un hétérocycle, la pyridine, et montré que lorsque ce composé est dissous dans l'acétone, l'acétonitrile et le dioxanne, la relation de LA LAU rend compte des variations de fréquence observées (19).

II) AMELIORATION DU MODELE ELECTROSTATIQUE (52)

Il nous faut cependant noter que les auteurs précédents ont évalué le terme δ^- de la relation (I-2-4) en divisant les valeurs des moments des liaisons (C = O et C ≡ N par exemple) par leur longueur. Ceci revient à considérer que ces moments sont uniquement dus à la polarité de la liaison C-X, ce qui est une approximation grossière. Nous avons donc porté notre attention sur la détermination plus rigoureuse du terme δ^- de la relation de LA LAU. En effet, le moment d'une liaison C-X peut être considéré comme la somme de deux termes :

1°) Un moment de liaison intrinsèque μ'', qui permet d'évaluer la charge de sommet q.

2°) Un moment d'hybridation de la paire libre de l'atome X : l'hybridation des orbitales crée une dissymétrie dans la répartition des doublets libres et le centroïde négatif ne coïncide plus avec le noyau (53)(54)(55).

La charge δ^+ portée par l'atome d'hydrogène est ainsi soumise à la charge de sommet q et, surtout, à l'action attractive du nuage électronique correspondant à l'orbitale hybridée. En première approximation, on peut écrire le champ E agissant sur cette charge δ^+ sous la forme (figure 2) :

$$E = \frac{q}{R^2} + \frac{2e}{(R/x)^2} - \frac{2e}{R^2} = \frac{q}{R^2} + \frac{2e(x^2 - 1)}{R^2}$$

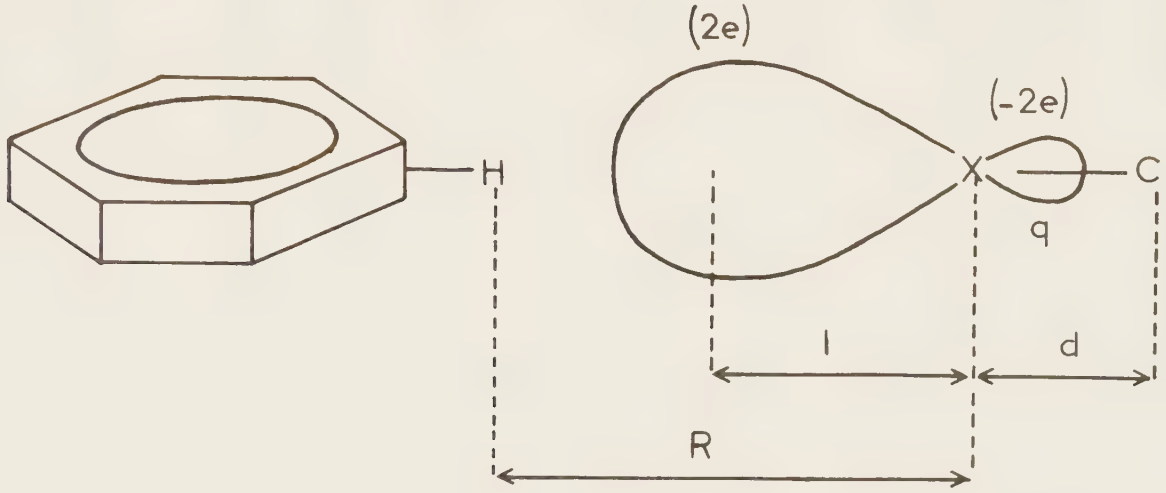


Fig. 2 - Modèle pour l'évaluation du terme δ^-

$$\text{avec } x = \frac{R}{(R - 1)} \qquad \text{et } q = \frac{\mu''(C - X)}{d\ (C - X)}$$

Tout se passe comme s'il existait une charge de sommet fictive $q' = 2e(x^2 - 1)$. Nous prendrons alors le terme δ^- de la relation de LA LAU comme la somme des deux charges q et q' qu'il est nécessaire de déterminer :

calcul de q' :

Pour l'évaluation de q', la distance R a été prise égale à la somme des rayons effectifs définis suivant STUART (56) ; la distance 1, représentant la distance du noyau au centroïde négatif de l'orbitale associée au doublet libre (57), a été calculée par SCHNEIDER (54). Les valeurs de R et 1 sont rassemblées dans les colonnes 6 et 7 du tableau I.

calcul de q :

Le moment d'hybridation M(X) d'un hétéroatome (X = O ou N) est par définition la résultante des moments de ses paires libres et des dipôles atomiques de ses électrons liants (55).

Le calcul des moments de paires libres a d'abord été abordé par SCHNEIDER à partir d'orbitales types (54). GIBBS (55) tenant compte de l'hydridation réelle a obtenu les expressions suivantes :

$$\mu_{pl}(A)_V = 2e\ F_V\ (\alpha)G(A)$$

$$\mu_{pl}(A)_{VI} = 2e\ F_{VI}\ (\alpha)G(A)$$

TABLEAU I

VALEURS DE K ET DES PARAMETRES SERVANT A SON CALCUL

	μ_T (D)	M(X) (D)	μ''(CX) (D)	d(CX) (Å)	q (e^-)	R (Å)	l (Å)	q' (e^-)	δ^- (e^-)	$K.10^2$ ($e^-Å^{-3}$)
oxyde diéthylique	1,25	1,6	- 0,71	1,43	- 0,4	2,27	0,290	0,63	0,52	4,4
acétone	2,8	1,5	0,9	1,24	0,15	2,20	0,316	0,73	0,88	8,3
N,N-diméthylacétamide	3,8	1,5	( )	( )	0,26	2,20	0,316	0,73	0,99	9,2
diméthylsulfoxyde	3,9	1,5	3,65	1,53 (a)	0,50	2,27	0,316	0,70	1,20	10,3
triéthylamine	0,7	1,8	- 1,4	1,47	- 0,20	2,34	0,339	0,73	0,53	4,1
pyridine	2,2	1,8	( )	( )	0,0	2,27	0,369	0,85	0,85	7,3
acétonitrile	3,5	1,8	1,3	1,16	0,23	2,27	0,390	0,91	1,14	9,7
références	(58)	(55)	—	(59)	—	(56)	(54)	—	—	—

( ) voir appendice II

(a) ref. (127)

se rapportant respectivement à des éléments du groupe V(N) et du groupe VI(O,S). Dans ces expressions, les termes $F_V(\alpha)$ et $F_{VI}(\alpha)$, représentent des fonctions dépendant de l'angle de liaison. Les fonctions G(A), définies de la façon suivante :

$$G(A) = \int x_A(ns)(np)d\tau$$

ont également été calculées par GIBBS, à partir d'orbitales s et p de SLATER. En unités atomiques, les valeurs obtenues pour les atomes de soufre, azote et oxygène sont respectivement 1,112 ; 0,740 ; 0,634.

Les différentes valeurs nécessaires, les charges q, q' et leur somme δ^-, et le terme K de la relation (I-2-5) pour sept des solvants utilisés dans la suite de notre travail figurent dans le tableau I. Le détail des calculs de la charge q est exposé dans l'appendice II.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons enregistré entre 800 et 600 cm^{-1} les spectres infrarouges du thiophène, du furanne, du N-méthylpyrrole, du benzène, de la pyridine et du cyclopentadiène, dissous dans le sulfure de carbone, la triéthylamine, la dibutylamine, le trichlorotrifluoro-1,1,2-éthane, les oxydes diisopropylique, di-n-butylique et diéthylique, le diméthylsulfure, les méthyl-2 et méthyl-4 pyridines, la pyridine, la cyclohexanone, la butanone, la cyclopentanone, l'acétone, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide et le diméthylsulfoxyde (52)(60). Rappelons que dans cette région, on attend les vibrations ν_{11} du benzène (29) et de la pyridine (30), la vibration ν_{26} du cyclopentadiène (34) et les vibrations ν_{19} des autres molécules étudiées (31)(32)(33), selon la notation de WILSON (51) ou de HIDALGO (61) ; dans tous les cas, le mode de vibration correspond au mouvement en phase des atomes d'hydrogène hors du plan du cycle.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs des fréquences observées. Pour chaque soluté, on constate une élévation du

TABLEAU II

NOMBRES D'ONDES EXPRIMES EN CM^{-1}, DES VIBRATIONS γ(C-H), ν_{19} DU THIOPHENE, DU FURANNE ET DU N-METHYLPYRROLE, ν_{11} DU BENZENE ET DE LA PYRIDINE ET ν_{26} DU CYCLOPENTADIENE, DANS DIVERS SOLVANTS.

N°	solvants	thiophène ν_{19}	furanne ν_{19}	N-méthylpyrrole ν_{19}	benzène ν_{11}	pyridine ν_{11}	cyclopentadiène ν_{26}
1	sulfure de carbone	712 (712)	743 (744)	719	675 (675,2)	700,5	664
2	triéthylamine	714 (714)	745 (747)	719	676	703	664,5
3	dibutylamine	714	745	719	676	703	665
4	trichlorotrifluoro-1,1,2 éthane	715	746	720	677	702	665
5	oxyde di-n-butylique	714	746	719	676	703	665
6	oxyde diisopropylique	715,5	747,5	719	677	704	665,5
7	oxyde diéthylique	718 (719)	749 (752)	720	678 (679)	705 (707)	666,5
8	diméthylsulfure	719	749	723	679	705	667,5
9	méthyl-4 pyridine	721	753	724	681	706	667,5
10	méthyl-2 pyridine	721	(a)	(a)	681	706	668
11	pyridine	725	755	727	682	—	668,5
12	cyclohexanone	725	755	725	681	708	668
13	butanone	726	755	726	683	708	669
14	cyclopentanone	726	756	726	683	708,5	668,5
15	acétone	728 (729)	757 (758)	727	684 (685,6)	709 (711)	669,5
16	acétonitrile	730 (731)	759 (760)	731	686 (687,8)	709	672
17	N,N-diméthylformamide	732	760	731	687	709	(a)
18	N,N-diméthylacétamide	733	761	729	686	710	670,5
19	diméthylsulfoxyde	737 (739)	764 (765)	733	688	712,5	672,5

( ) Valeurs tirées des références (18) ou (19).

(a) Valeur non mesurée par suite de l'absorption du solvant.

Epaisseurs de cuves : 100 ou 10 μ ; concentrations : 0,1 ou 1 mol l^{-1}; autres conditions expérimentales : voir appendice III.

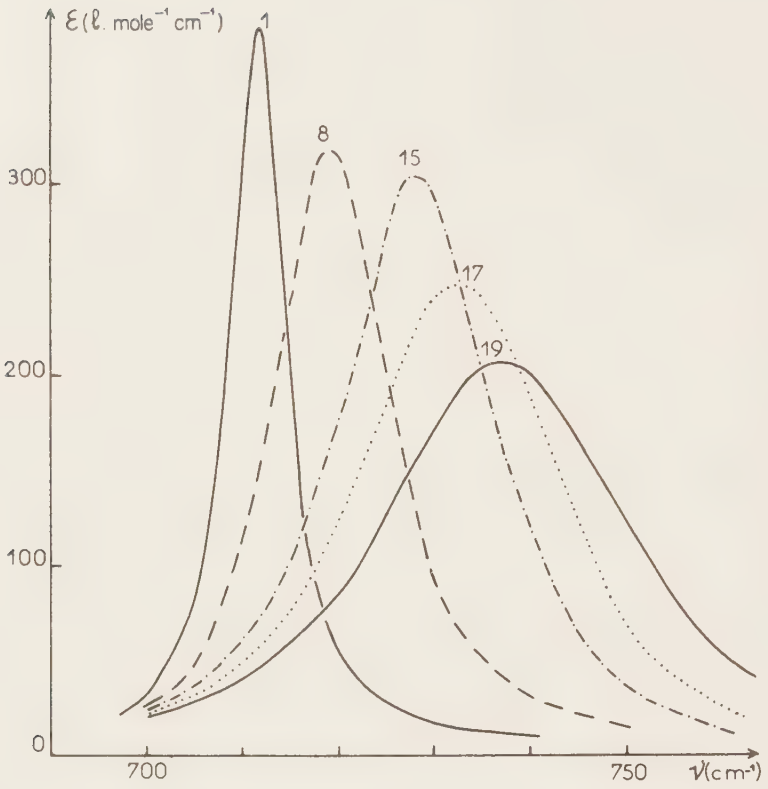


Fig. 4 - Absorbtion γ(C-H) ν_{19} du thiophène dans divers solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

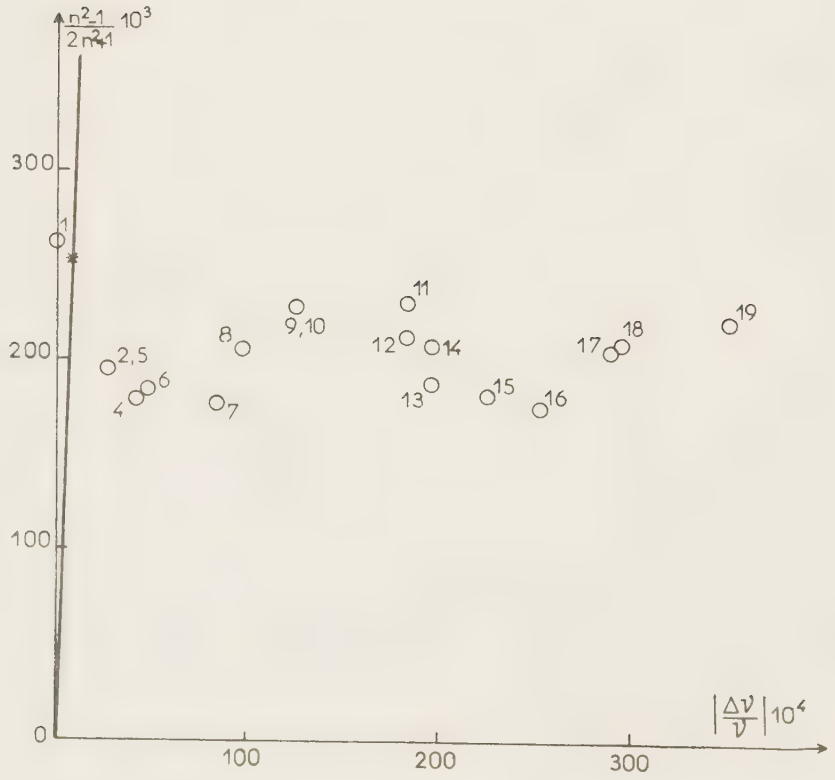


Fig. 5 - Représentation K.B.M. de l'effet de solvant sur la fréquence γ(C-H) ν_{19} du thiophène. (La numérotation des solvants est celle du tableau II). La position du tétrachlorure de carbone sur ce graphique est symbolisée par l'étoile.

nombre d'ondes, une diminution du coefficient d'extinction moléculaire et un élargissement de la bande, lorsque l'on passe du sulfure de carbone au diméthylsulfoxyde (tableau II et figure 4).

Pour le benzène, nos valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par COLE et MICHELL pour les solvants communs : sulfure de carbone, oxyde diéthylique, acétone, acétonitrile (18). Les fréquences données par BAZHULIN et CHEKUNOV dans le cas de la pyridine dissoute dans l'oxyde diéthylique et l'acétone concordent également avec nos mesures (19) ; de plus, peu après la parution de nos premiers travaux (52), CHIORBOLI et collaborateurs ont publié des valeurs de fréquences γ(C-H) ν_{19} du thiophène et du furanne dissous dans quelques solvants ; là encore nous constatons une bonne concordance avec nos propres valeurs (62).

Par ailleurs, nous avons vérifié qu'un changement de concentration entre 0,1 et 1 mole l^{-1} n'exerce pas d'influence sur les valeurs des fréquences observées quels que soient le soluté et le solvant. Dans le cas du benzène, COLE et MICHELL avaient déjà constaté cet état de fait, contrairement à l'observation de HISATSUNE et JAYADEVAPPA (63).

II) DISCUSSION

Dans le chapitre I de cette 1ère partie, nous avons rappelé les diverses théories qui tentent de rendre compte des variations relatives de fréquence par effet de solvant. Nous pouvons maintenant confronter ces théories avec nos résultats expérimentaux.

La figure 5 représente le diagramme K.B.M., correspondant à la relation (I-1-3) pour la molécule de thiophène. On constate qu'il n'existe aucune relation entre les valeurs de $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ observées et les termes $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ calculés. La théorie K.B.M. ne rend donc pas compte des élévations de fréquence observées. Rappelons que la relation K.B.M. en n^2 ne s'applique pas théoriquement aux solvants polaires, sauf si le soluté est non polaire, ce qui n'est pas le cas ici. L'insuffisance de cette théorie à rendre compte des perturbations de fréquence par effet de solvant a déjà été signalée par ailleurs, à

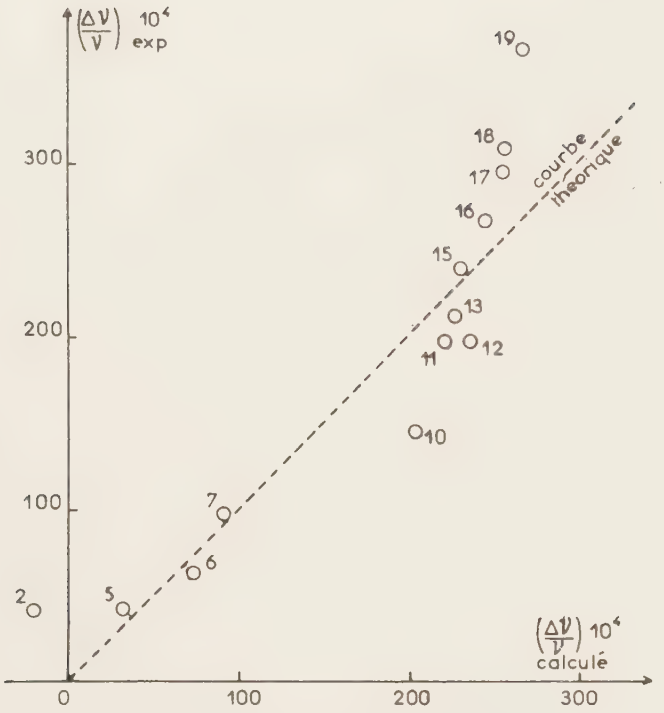


Fig. 6 - Comparaison dans le cas du thiophène des $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ expérimentaux et calculés à l'aide de la relation de BUCKINGHAM (I-1-11). (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

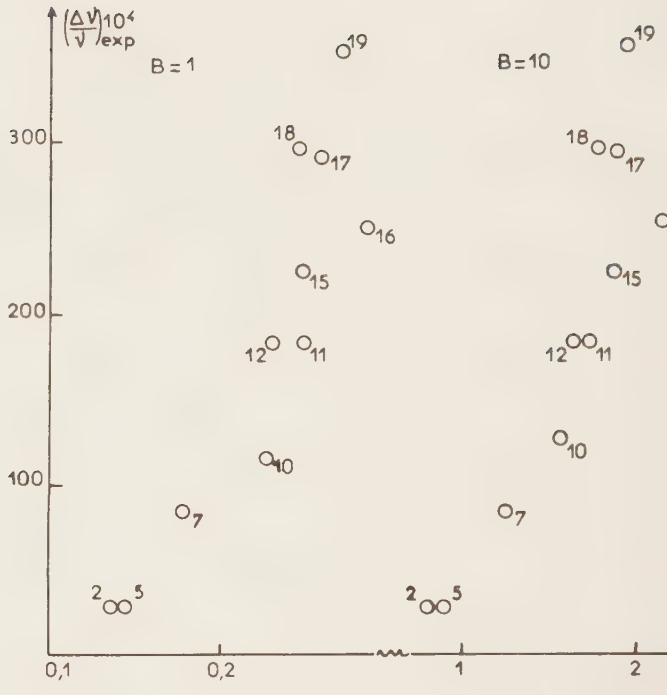


Fig. 7 - Comparaison dans le cas du thiophène de $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ expérimental et du facteur F de PULLIN (I-1-4). (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

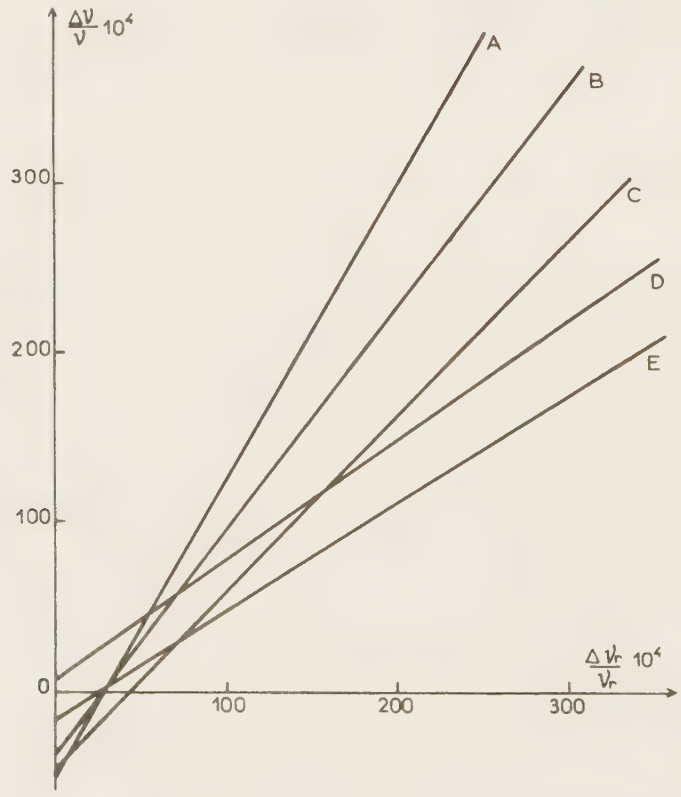


Fig. 8 - Variations de fréquence ν(C-H) des molécules de thiophène (A), furanne (B), N-méthylpyrrole (C), pyridine (D), cyclopentadiène (E) en fonction des variations correspondantes de la fréquence ν(C-H) de la molécule de benzène.

l'occasion d'études des modifications provoquées par la formation de pont d'hydrogène (2)(3)(4)(5).

Sur les figures 6 et 7, les valeurs de $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ expérimentales relatives au thiophène sont comparées, à celles calculées à l'aide de la relation de BUCKINGHAM (I-1-11) et au facteur F de PULLIN (I-1-4). A l'évidence, les points figuratifs des divers solvants s'écartent de la droite théorique sur la figure 6, cependant que la figure 7 ne laisse apparaître aucune relation linéaire entre les valeurs de $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ et le facteur F de PULLIN. Ces théories, plus élaborées que la théorie K.B.M., ne rendent donc pas mieux compte des résultats expérimentaux.

Nous avons porté, sur la figure 8, les valeurs de $\Delta\nu/\nu$ observées pour divers solutés dans tous les solvants en fonction de celles du benzène pris comme soluté de référence. Pour chaque composé, les points figuratifs des solvants se disposent sur une droite. Il est important de noter ici que le mode de vibration γ(C-H) étudié est pur, non couplé avec d'autres modes de vibration (64)(65). Dans ces conditions, nous pensons, avec BELLAMY, que les interactions spécifiques jouent ici un rôle plus grand que l'effet diélectrique global : si ce dernier effet l'avait emporté, pour chaque soluté, la droite de corrélation eut été la première bissectrice.

De plus, à partir du tableau II, on constate que les solvants se classent dans l'ordre suivant des élévations de fréquence croissantes : amines aliphatiques, éthers-oxydes, pyridines substituées, cétones, acétonitrile, amides et diméthylsulfoxyde. Cet ordre diffère de celui observé pour des associations par pont d'hydrogène caractérisé, tant sur des vibrations de valence que sur des vibrations de déformation : nitriles, cétones, éthers-oxydes, diméthylsulfoxyde, pyridine, triéthylamine (66)(67)(68).

L'interaction spécifique mise en évidence ici n'a pas le comportement caractéristique habituel des liaisons par pont d'hydrogène.

L'importance de la contribution électrostatique dans l'interaction spécifique est montrée à l'aide du modèle de LA LAU, décrit et amélioré dans le chapitre précédent. Sur les figures 9 et 10, nous avons porté les variations de fréquence γ(C-H) observées en fonction du

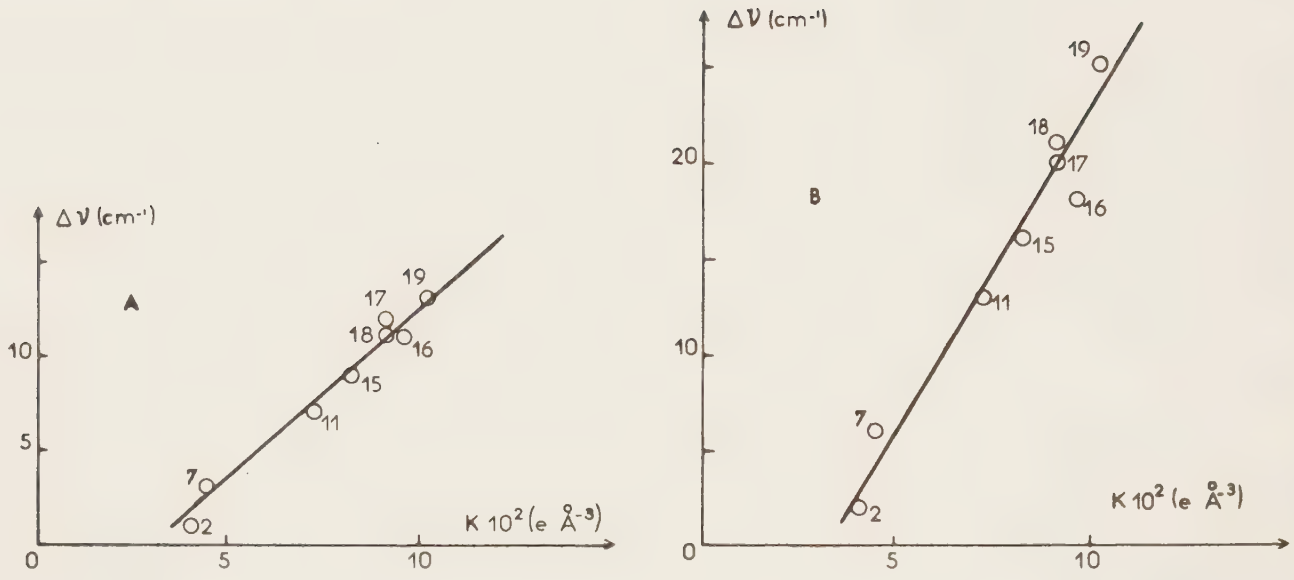


Fig. 9 - Relation entre les élévations de fréquence expérimentales du benzène (A) et du thiophène (B) et le terme K caractéristique du solvant. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

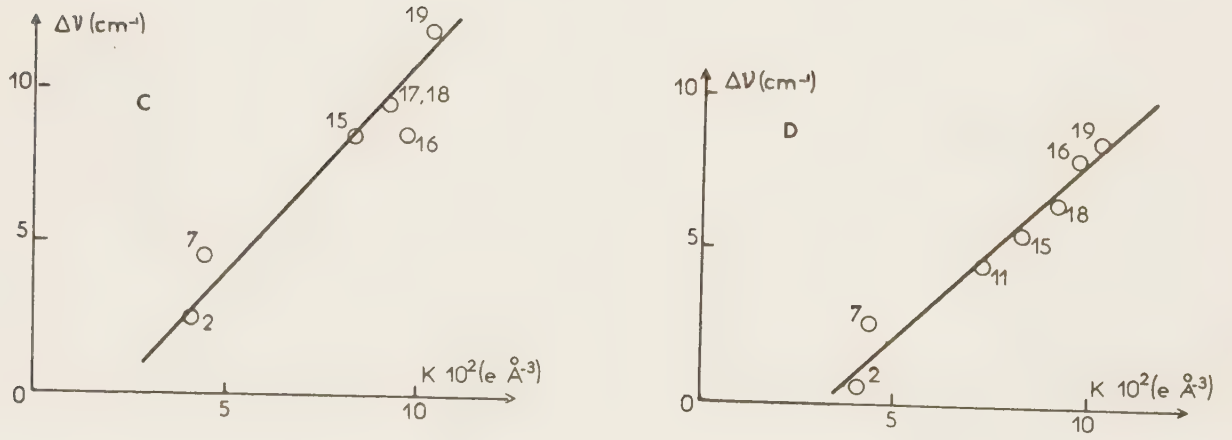


Fig. 10 - Relation entre les élévations de fréquence expérimentales de la pyridine (C) et du cyclopentadiène (D) et le terme K caractéristique du solvant. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

terme K de la relation (I-2-5). Pour chaque soluté, les points figuratifs correspondants aux différents solvants se groupent au voisinage d'une droite. Il existe donc une relation simple entre l'élévation de fréquence γ(C-H) et le terme K caractéristique du solvant ; ceci traduit l'importance du rôle prépondérant joué par l'interaction électrostatique localisée dans la nature de l'interaction soluté-solvant étudiée ici.

CHAPITRE IV

APPLICATION DU MODELE D'INTERACTION ELECTROSTATIQUE LOCALISEE A UNE MOLECULE NON CYCLIQUE : L'ETHYLENE (69).

Le mode de vibration considéré, ν_7 correspond au mouvement en phase des atomes d'hydrogène hors du plan de la molécule d'éthylène (29) : il est analogue aux types ν_{11} du benzène et ν_{19} des autres molécules hétérocycliques.

Cette vibration étant de type B_1, le terme λ défini au chapitre II est proportionnel à la constante de force k correspondant à la vibration de déformation en phase hors du plan (29) :

$$\lambda_7 = C^{te}\ k$$

La relation (I-2-5) peut donc également s'appliquer à la molécule d'éthylène :

$$\frac{\Delta\nu_7}{\nu_7} = \frac{k'}{2k}$$

Nous avons mesuré la fréquence de la vibration ν_7 de l'éthylène dissous dans le sulfure de carbone, la triéthylamine, la pyridine, l'acétone, l'acétonitrile, et le N,N-diméthylacétamide. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'appendice (III).Les nombres d'ondes observés sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Nombres d'ondes de la vibration ν_7 de l'éthylène dissous dans différents solvants

solvants	ν_7 (cm^{-1})
Sulfure de carbone	946
Triéthylamine	949
Pyridine	954
Acétone	956
Acétonitrile	958
N,N-diméthylformamide	958

On constate une élévation du nombre d'ondes de la vibration ν_7 lorsque l'on passe du sulfure de carbone au N,N-diméthylformamide, comme nous l'avons précédemment observé pour les molécules aromatiques.

Nous avons porté sur la figure 11 la fréquence ν_7 en fonction de la fréquence ν_{11} du benzène dissous dans les mêmes solvants. Les points représentatifs se disposent suivant une droite.

On sait par ailleurs que l'heptyne (13) ou l'acétylène (14), par exemple, donnent des associations par pont d'hydrogène avec les solvants utilisés. Si l'on porte la fréquence de la vibration de

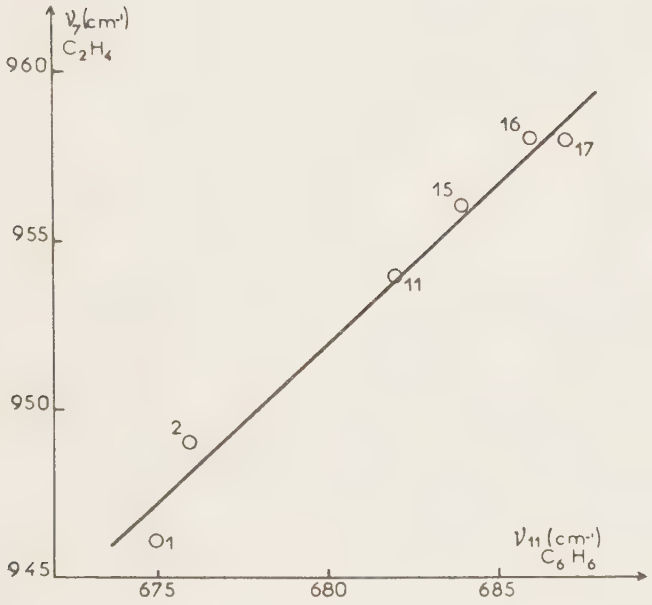


Fig. 11 - Comparaison des fréquences ν_7 de l'éthylène et ν_{11} du benzène dissous dans divers solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

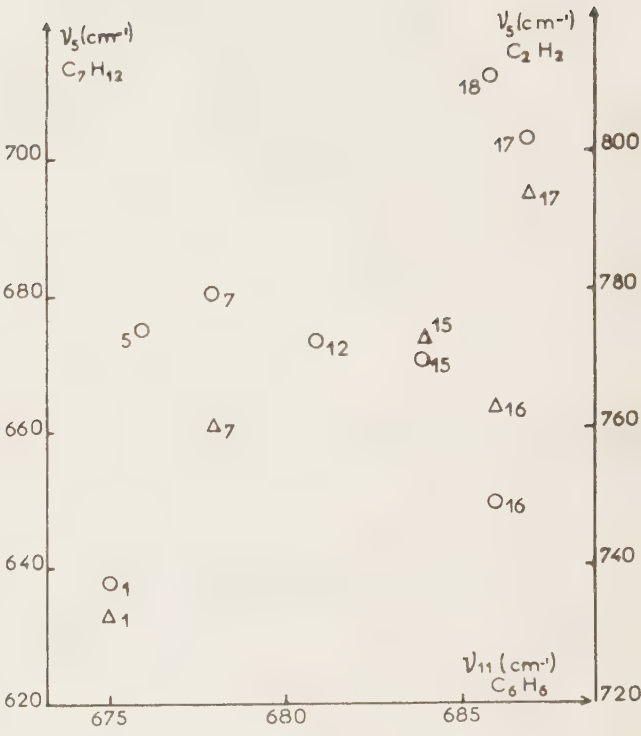


Fig. 12 - Comparaison des fréquences ν_5 de l'heptyne (o) ou de l'acétylène (Δ), et ν_{11} du benzène dissous dans divers solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

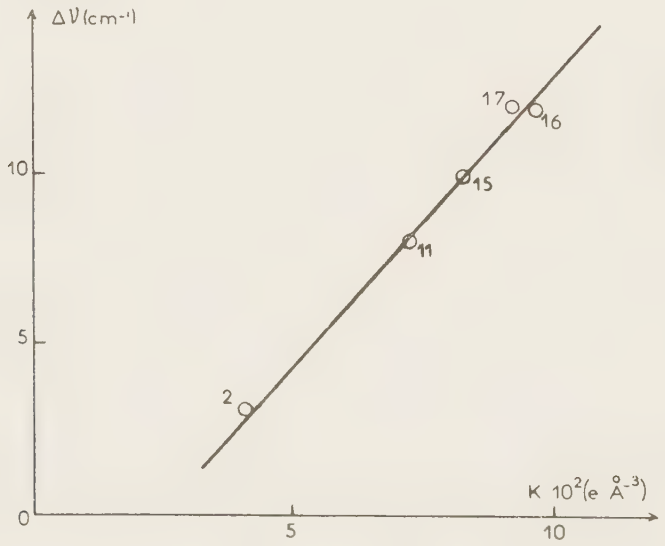


Fig. 13 - Relation entre les élévations de fréquence expérimentales de l'éthylène et le terme K caractéristique du solvant. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

déformation ≡ C-H hors de l'axe, ν_5, de l'heptyne ou de l'acétylène, mesurée dans les solvants"basiques"considérés, en fonction de la fréquence de la vibration ν_{11} du benzène, on constate qu'il n'existe pas de relation simple (fig. 12).

Il y a donc une différence entre le comportement du vibrateur ≡ C-H de l'heptyne ou de l'acétylène et celui des vibrateurs C-H du benzène dissous dans les différents solvants. Par contre, il y a analogie entre le comportement des groupements C-H de l'éthylène et du benzène (fig. 11).

Les élévations de fréquence observées dans le cas de l'éthylène, doivent donc s'expliquer, comme dans le chapitre précédent, par l'existence d'une interaction spécifique soluté-solvant où la contribution électrostatique est prépondérante. C'est ce que montre la figure 13, où nous avons porté les valeurs de K en fonction des valeurs de $\Delta\nu$ obtenues à partir du tableau III. On constate que les points figuratifs correspondant aux différents solvants sont alignés, confirmant ici aussi nos hypothèses précédentes.

CONCLUSION

Dans cette première partie, nous avons montré l'insuffisance des théories diélectriques globales à expliquer les variations de fréquence observées lors de la dissolution des molécules considérées dans une série de solvants de polarités variées.

De plus le classement des solvants dans l'ordre croissant des élévations de fréquence diffère de celui habituellement établi pour des associations par pont d'hydrogène caractérisé.

Nous avons alors fait appel au modèle d'interaction spécifique de nature électrostatique, qui avait permis à COLE et MICHELL, dans le cas du benzène, et à BAZHULIN et CHEKUNOV, dans le cas de la pyridine, d'expliquer les élévations de fréquence observées et ceci pour quelques solvants seulement.

L'amélioration de ce modèle par l'évaluation rigoureuse du terme δ^-, l'extension de la relation de LA LAU à des molécules hétérocycliques ainsi qu'à la molécule d'éthylène, l'utilisation d'une large gamme de solvants de polarités très variées, font ressortir l'importance prédominante de la contribution électrostatique dans l'interaction spécifique mise ici en évidence.

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES LARGEURS DE BANDES D'ABSORPTION DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE ET N-METHYLPYRROLE.

INTRODUCTION

La largeur d'une bande d'absorption définie par la largeur mesurée à mi-hauteur du maximum d'absorbance, et notée $\Delta\nu_{1/2}$, est due au moins à trois phénomènes : la largeur naturelle de la bande, l'effet Doppler causé par l'agitation thermique, et les perturbations résultant des chocs entre molécules qui provoquent un élargissement de la raie : ce dernier effet est de loin le plus important.

A l'inverse des déplacements de fréquences, l'étude tant théorique qu'expérimentale des largeurs des bandes d'absorption a beaucoup moins retenu l'attention des spectroscopistes. Les premières études expérimentales ont porté sur l'influence de la liaison hydrogène sur la largeur des bandes en tentant de relier ce paramètre aux variations de fréquences observées, ceci soit pour des vibrations d'élongation, soit pour des vibrations de déformation (1)(13)(14). Sur le plan théorique, un certain nombre d'hypothèses ont été avancées pour tenter d'expliquer les résultats expérimentaux : l'élargissement observé résulterait du fort couplage entre les modes de vibration libres ν(A-H) et associés ν(H...B) (70), ou de la superposition de plusieurs absorptions engagées dans des liaisons hydrogène non équivalentes (71) ; pour BRATOS et HADZI, les causes de cet élargissement sont à rechercher dans l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration fondamentale étudiée et l'harmonique ou la combinaison d'autres vibrations (72).

Par ailleurs a été abordé le problème de la largeur des bandes d'absorption de composés dissous dans les solvants "apolaires". On avait déjà noté la présence d'ailes accompagnant les bandes d'absorption sur

les spectres de vibration de composés simples (HCl, CO, H_2O, NH_3) dissous dans des solvants inertes ; ces ailes ont été attribuées à des restes de rotation en solution (2). Dernièrement RAKOV s'est penché sur le problème des réorientations aléatoires à l'état liquide ou cristallin ; il propose de relier la largeur de bande à des paramètres tels que la température ou la viscosité (73). Sa théorie est à l'origine de récents travaux expérimentaux tant sur l'état liquide ou solide (74)(75) que sur des solutions (76)(77)(78).

Cette deuxième partie de notre travail est consacrée à l'étude des largeurs de bandes pour quelques molécules cycliques dissoutes dans des solvants de polarités variées. Le premier chapitre sera consacré aux méthodes de mesure des largeurs de bandes; dans le second, nous limitant aux cas du benzène, du thiophène et du furanne, nous étudierons les possibilités de réorientations de ces molécules en solution dans des solvants non polaires ; le troisième chapitre sera consacré à l'influence des solvants polaires sur les largeurs de bandes γ(C-H) des molécules de benzène, thiophène, furanne, N-méthylpyrrole et pyridine.

CHAPITRE I

METHODES DE MESURE DES LARGEURS DE BANDES, $\Delta\nu_{1/2}$

I) DEFINITIONS

On appelle bande apparente la bande obtenue à l'aide d'un spectromètre usuel, cependant que la bande vraie serait celle obtenue à l'aide d'un spectromètre ayant un pouvoir de résolution infini. L'absorbance vraie d'une bande vraie au nombre d'ondes ν_i est définie par la relation :

$$A_{\nu_i}(\text{vraie}) = \lg \frac{I_o(\text{vraie})(\nu_i)}{I(\text{vraie})(\nu_i)}$$

où $I_o(\text{vraie})(\nu_i)$ et $I(\text{vraie})(\nu_i)$ que l'on désignera désormais par $I_o(\nu_i)$ et $I(\nu_i)$ sont les intensités du faisceau au nombre d'ondes ν_i avant et après absorption.

On appelle $\rho(\nu_i,\nu)$ la fonction d'appareil qui relie l'intensité apparente $T(\nu_i)$ donnée par le spectromètre réglé sur le nombre d'ondes ν_i

à l'intensité vraie $I(\nu)$ du faisceau incident au nombre d'ondes ν :

$$T(\nu_i) = \rho(\nu_i,\nu)I_\nu$$

L'expression de $T(\nu_i)$ s'écrit pour l'ensemble du domaine spectral du faisceau incident :

$$T(\nu_i) = \int\rho(\nu_i,\nu)I_\nu d\nu$$

Lorsque l'on néglige les aberrations optiques, on démontre que la fonction d'appareil est triangulaire, et si fente d'entrée et fente de sortie ont même largeur, la base du triangle est égale à deux fois la largeur spectrale de fente s.

II) METHODES DE MESURE DES LARGEURS DE BANDES

A - Méthode de RAMSAY (79)

Soit I_o et I les intensités vraies incidente et transmise pour une radiation monochromatique ; soit T_o et T les valeurs correspondantes observées à l'aide d'un spectromètre réglé au nombre d'onde ν_i et de fonction d'appareil symétrique $k(|\nu - \nu_o|s)$.
On peut écrire :

$$\left(\frac{T}{T_o}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (I/I_o)_\nu k(|\nu - \nu_i|s)d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} k(|\nu - \nu_i|s)d\nu} \qquad (II-1-1)$$

Si l'on prend comme profil de bande un profil de LORENTZ, on a :

$$\ln \left(\frac{I_o}{I}\right)_\nu = \frac{a}{(\nu_i - \nu_o)^2 + b^2} \qquad \text{(II-1-2)}$$

relation où a et b sont des constantes.

La relation (II-1-1)s'écrit alors :

$$\left(\frac{T}{T_o}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{ - a/\left[(\nu_i - \nu_o)^2 + b^2\right] \right\} k(|\nu - \nu_i| s) d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} k(|\nu - \nu_i| s)\, d\nu} \qquad \text{(II-1-3)}$$

RAMSAY a évalué par intégration numérique l'équation (II-1-3) pour différentes valeurs de a,b, et s, obtenant ainsi les profils des bandes d'absorption apparentes. A partir de ces données, les largeurs de bandes apparentes $\Delta\nu_{1/2}$ et les valeurs des densités optiques apparentes $\ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ ont été calculées.

RAMSAY a ainsi dressé des tables permettant d'obtenir les paramètres vrais $\Delta\nu^t_{1/2}$ et $\ln\left(\frac{I_o}{I}\right)_{max}$ pour des valeurs données de $\Delta\nu^a_{1/2}$ et de $\ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$, ceci pour des valeurs de rapport $s/\Delta\nu^a_{1/2}$ allant de 0,0 à 0,65. MORCILLO et collaborateurs ont montré que les calculs de RAMSAY surestimaient l'effet de la largeur de fente (80) ; cependant KAKIUTI, SHIMOZAWA et SUZUKI ont montré récemment que si certaines conditions étaient respectées, à savoir transmission au maximum de la bande de l'ordre de 50 % et largeur de bande spectrale telle que $s < \frac{1}{2}\Delta\nu^a_{1/2}$, cette méthode donnait d'excellents résultats (81).

B - Méthodes d'extrapolation (80)(82)

On obtient ici les valeurs de $\Delta\nu^{t}_{1/2}$ en extrapolant $\Delta\nu^{a}_{1/2}$, soit pour différentes valeurs de la largeur de fente spectrale, soit pour différentes valeurs de $\lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$. Dans le premier cas, les valeurs seront d'autant plus précises que les mesures seront faites avec des fentes plus fines, et que l'on aura une valeur de $\lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ proche de 0,8. Dans le deuxième cas, l'extrapolation pour $\lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max} = 0$ devient indépendante de s dès que la largeur de fente spectrale est inférieure à $\frac{1}{3}\Delta\nu^{a}_{1/2}$.

III) APPLICATIONS

Les différentes équations empiriques qui ont été proposées pour décrire les formes des bandes d'absorption infrarouges ont été discutées par JONES et SESHADRI (83). Dans le cas du benzène et de ses dérivés plusieurs auteurs ont étudié la forme de l'absorption correspondant à la vibration ν_{11} et l'ont trouvée lorentzienne. LA LAU a proposé de décrire l'enveloppe de cette bande à l'aide d'une courbe de LORENTZ modifiée, de manière à tenir compte d'un caractère gaussien partiel (17), mais COLE et MICHELL ont démontré l'inutilité de cette correction (18). Nous sommes parvenus aux mêmes conclusions : sur la figure 14 nous avons représenté pour le benzène dissous dans le sulfure de carbone, la courbe expérimentale et la courbe théorique obtenue à partir de l'équation de LORENTZ ; on constate que les deux courbes se recouvrent de manière satisfaisante. Il en est de même pour les autres solutés étudiés en solution dans des solvants inertes. Lorsque la polarité des solvants croît, on constate soit encore un excellent accord entre courbe expérimentale et courbe théorique comme le montre la figure 15 relative à la pyridine dissoute dans l'acétonitrile, soit l'apparition d'une légère différence entre les deux courbes, comme on peut le voir sur la figure 16 relative au thiophène dissous dans le diméthylsulfoxyde. Ce dernier phénomène avait déjà été remarqué par CABANNA et SANDORFY (84).

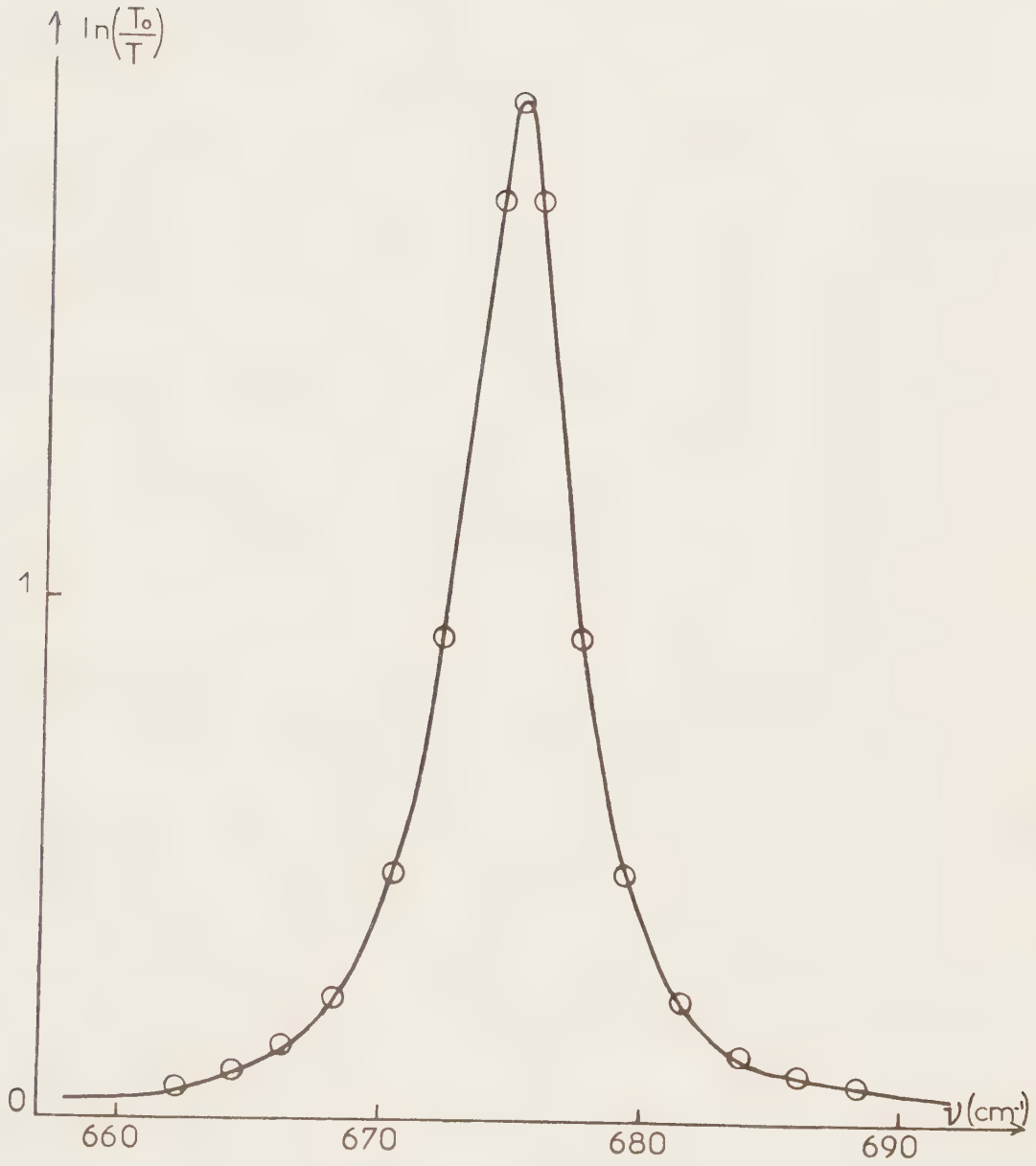


Fig. 14 - Solution de benzène dans le sulfure de carbone. Comparaison entre courbe expérimentale (——) et courbe théorique (O) obtenue à partir de l'équation de LORENTZ (II-1-2). Epaisseur de cuve : 103 μ, concentration : 0,1 mole l^{-1}.

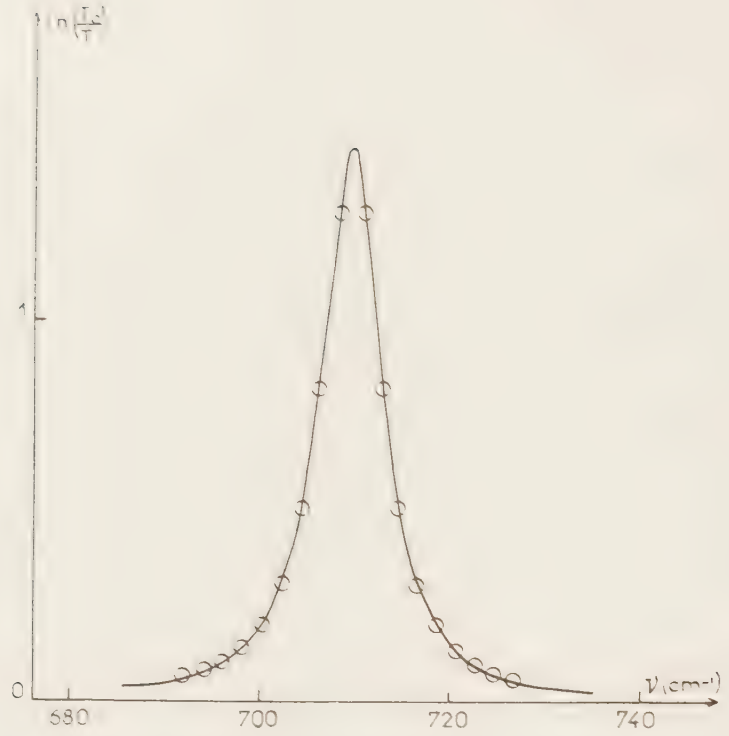


Fig. 25 - Solution de pyridine dans l'acétone. Comparaison entre courbe expérimentale (——) et courbe théorique (O) obtenue à partir de l'équation de LORENTZ (II-1-2). Epaisseur de cuve : 103 µ, concentration : 0,1 mole l⁻¹

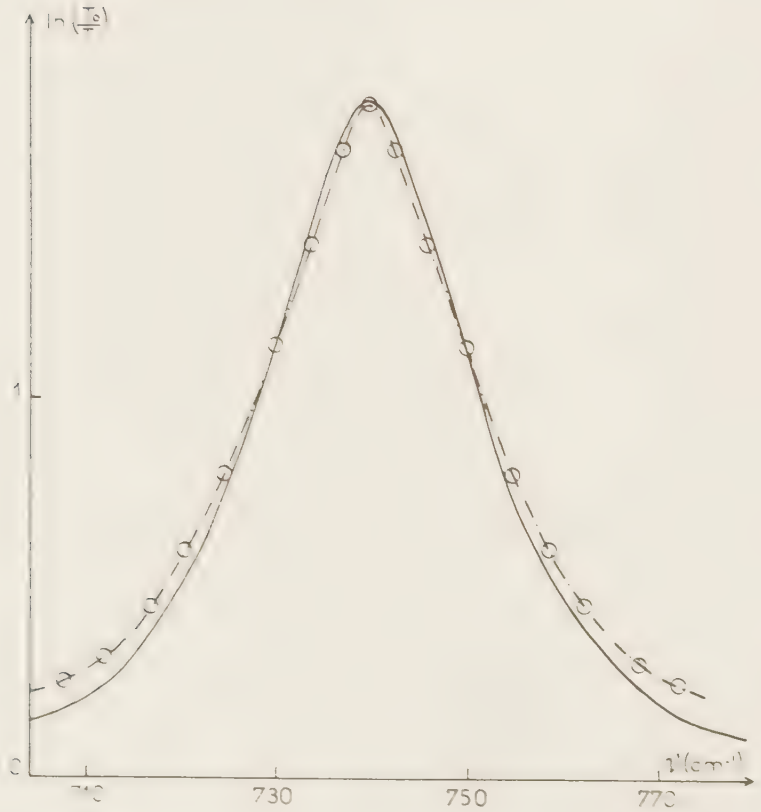


Fig. 26 - Solution de chlorure de benzyle dans le diméthylsulfoxyde. Comparaison entre courbe expérimentale (——) et courbe théorique —O— obtenue à partir de l'équation de LORENTZ (II-1-2). Epaisseur de cuve : 44 µ, concentration : 0,8 mole l⁻¹

TABLEAU IV

LARGEUR DE BANDE DE LA VIBRATION ν_{11} DU BENZENE DISSOUS DANS L'ACETONE. VALEUR DU RAPPORT $s/\Delta\nu^{a}_{1/2} = 0,1$. VALEUR MOYENNE DE $\Delta\nu^{t}_{1/2} = 9,5\ cm^{-1}$.

C (mole l^{-1})	$lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$	$ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$	$\Delta\nu^{a}_{1/2}$ (cm^{-1})	coefficient de correction de RAMSAY (79)	$\Delta\nu^{t}_{1/2}$ (cm^{-1})
0,14	0,65	1,49	9,4	1,01	9,3
0,11	0,51	1,18	9,7	1,01	9,6
0,10	0,45	1,04	9,8	1,01	9,7
0,07	0,32	0,74	9,4	1,01	9,3
0,05	0,23	0,54	9,6	1,01	9,5

TABLEAU V

LARGEUR DE BANDE DE LA VIBRATION ν_{19} DU THIOPHENE DISSOUS DANS LE SULFURE DE CARBONE. VALEUR DU RAPPORT $s/\Delta\nu^{a}_{1/2} = 0,15$. VALEUR MOYENNE DE $\Delta\nu^{t}_{1/2} = 6,7\ cm^{-1}$.

C (mole l^{-1})	$lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$	$ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$	$\Delta\nu^{a}_{1/2}$ (cm^{-1})	coefficient de correction de RAMSAY (79)	$\Delta\nu^{t}_{1/2}$ (cm^{-1})
0,10	0,78	1,79	6,8	1,02	6,6
0,08	0,63	1,46	6,8	1,02	6,6
0,06	0,44	1,01	6,9	1,02	6,8
0,05	0,39	0,91	6,9	1,02	6,8
0,04	0,30	0,70	6,6	1,02	6,5

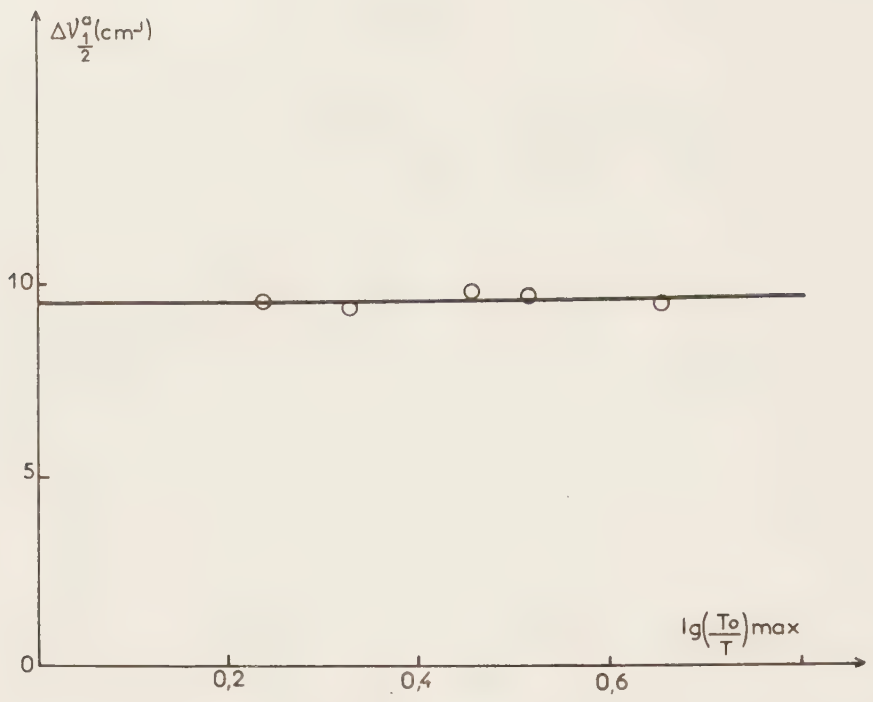


Fig. 17 - Benzène dissous dans l'acétone. Extrapolation de $\Delta\nu^a_{1/2}$ pour $lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max} = 0$. $\Delta\nu^t_{1/2} = 9,5\ cm^{-1}$.

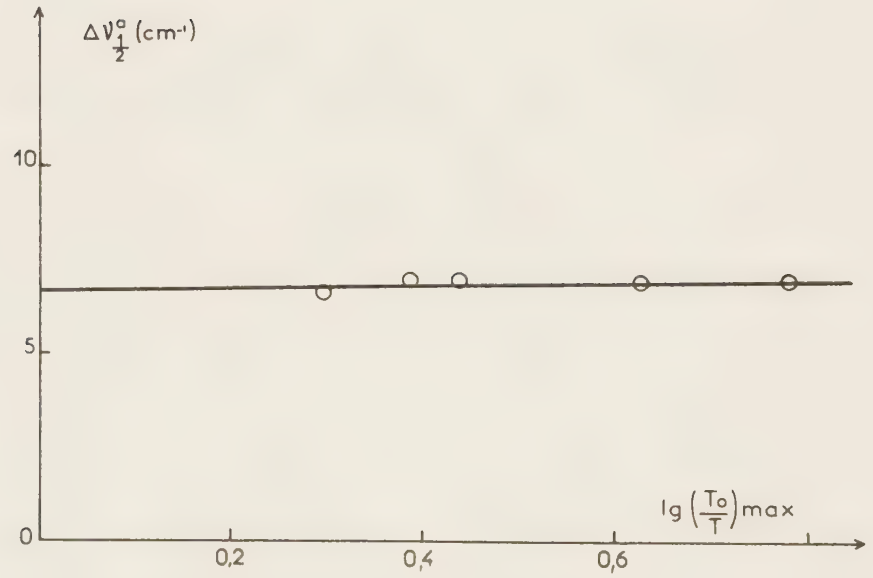


Fig. 18 - Thiophène dissous dans le sulfure de carbone. Extrapolation de $\Delta\nu^a_{1/2}$ pour $lg\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max} = 0$. $\Delta\nu^t_{1/2} = 6,7\ cm^{-1}$.

Nous avons ainsi vérifié que les profils des bandes étudiées sont lorentziens ; l'utilisation de la méthode de RAMSAY pour la détermination des largeurs de bandes des vibrations de déformation en phase hors du plan γ(C-H) des molécules étudiées est donc justifiée. A titre d'exemples, sur le tableau IV nous avons rassemblé une série de mesures relatives au benzène dissous dans l'acétone, et sur le tableau V celles relatives au thiophène dissous dans le sulfure de carbone.

Nous avons par ailleurs utilisé à titre de comparaison les méthodes d'extrapolation. Les courbes 17 et 18 relatives respectivement au benzène dissous dans l'acétone et au thiophène dissous dans le sulfure de carbone montrent que l'extrapolation de $\Delta\nu^{a}_{1/2}$ pour $\lg \left(\frac{T_o}{T}\right)_{max} = 0$ donne des résultats concordant avec ceux obtenus par la méthode de RAMSAY. Nous avons vérifié qu'il en était de même lorsque l'on extrapole les courbes $\Delta\nu^{a}_{1/2} = f(s)$.

CHAPITRE II

ETUDE DES REORIENTATIONS EN SOLUTION DES MOLECULES DE BENZENE, THIOPHENE ET FURANNE.

I) THEORIE DE RAKOV

En l'absence d'interactions avec le solvant, le profil d'une bande d'absorption infrarouge et la largeur de bande correspondant à une vibration quelconque d'un soluté dissous dans un solvant inerte ont été expliqués de différentes façons. L'examen des formes des bandes de vibration à l'état liquide et dans certains solvants a montré que des molécules très légères conservaient, en milieu condensé, la possibilité de tourner autour d'un ou plusieurs axes (2) (85) (86). Ce phénomène se traduit sur le spectre par la persistance "d'ailes de rotations" situées de part et d'autre de l'absorption principale. D'une manière générale, ce mouvement est totalement empêché ou fortement perturbé à l'état liquide, et se trouve remplacé par des mouvements de réorientations aléatoires autour des différents axes de la molécule.

L'étude spectroscopique de ces mouvements a été effectuée par RAKOV (73). Cet auteur s'est appuyé sur les travaux théoriques de FRENKEL et SOBEL'MAN, portant sur les mouvements thermiques des molécules dans les liquides (87)(88).

Les molécules effectuent des oscillations autour d'une position d'équilibre et des transitions d'une position d'équilibre à une autre position d'équilibre soit par translation, soit par réorientation. Ces mouvements aléatoires sont caractérisés par la durée de vie moyenne τ_o d'une molécule dans sa position d'équilibre. τ_o est relié à la barrière de potentiel U_{or} s'opposant à la réorientation par la relation :

$$\tau_o = \tau'_e \; - \frac{U_{or}}{kT} \qquad \text{(II-2-1)}$$

où k est la constante de BOLTZMANN T, la température en kelvin.

RAKOV s'est particulièrement intéressé à l'influence de ces mouvements sur la largeur de bande, soit en absorption soit en diffusion. On sait qu'une oscillation du moment dipolaire suivant une direction donnée ne donne lieu à une absorption monochromatique de fréquence correspondante que si la direction de la vibration reste fixe dans l'espace. Si le moment dipolaire oscillant exécute en même temps un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à sa direction, la vibration est modulée par la rotation. On observe alors une bande ayant une structure de vibration-rotation plus ou moins marquée s'il s'agit d'une rotation libre, ou ayant un profil de LORENTZ s'il s'agit d'une réorientation aléatoire.

RAKOV a alors montré que la réorientation autour d'un axe produit en spectroscopie infrarouge un effet variable suivant le type de vibration considéré :

- si cette vibration correspond à une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe de réorientation, ce dernier mouvement n'a pas d'influence sur la vibration, et aucune variation de la largeur de bande ne se produit.

- si la vibration correspond à une variation du moment dipolaire, perpendiculaire à l'axe de réorientation, on observe un élargissement dépendant de la barrière de potentiel opposée à cette réorientation et variant très rapidement avec la température.

L'expression de la largeur de bande totale peut alors se mettre sous la forme :

$$\delta(T) = \delta_o + \Delta\nu_{1/2}(T) \qquad \text{(II-2-2)}$$

expression où le terme $\Delta\nu_{1/2}(T)$ est relié au paramètre τ_o de la formule (II-2-1) par la relation :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi c \tau_o}$$

dans laquelle c est la célérité de la lumière.

Dans l'expression (II-2-2) le terme δ_o, indépendant du mouvement des molécules est appelé "largeur résiduelle". Ce terme dû à la translation aléatoire correspond à ce que l'on désigne en mécanique classique sous le nom d'élargissement par collisions. BRATOS et collaborateurs ont montré pour des molécules diatomiques que ce terme est proportionnel au déplacement de fréquence observé lorsque l'on passe de l'état gazeux à l'état dissous, la constante de proportionnalité étant comprise entre 1/3 et 1/2 (89).

II) ETUDE DES REORIENTATIONS EN SOLUTION DES MOLECULES DE BENZENE, THIOPHENE ET FURANNE

L'application de la théorie de RAKOV demande que soient choisies judicieusement les vibrations étudiées en fonction de leur type de symétrie.

A - Types de symétrie des vibrations §

Les trois molécules étudiées sont planes. Nous avons rassemblé les valeurs de leurs moments d'inertie dans le tableau VI :

TABLEAU VI

I (u m a A^2)	I_x	I_y	I_z	Réf.
benzène	88,8925	88,8925	177,7850	90
thiophène	93,2944	62,8568	156,2164	24
furanne	54,6720	53,5126	108,2301	25

La molécule de benzène est donc un rotateur symétrique type "toupie", tandis que les molécules de thiophène et de furanne sont des rotateurs asymétriques, proches du type "toupie".

La molécule de benzène appartient au groupe de symétrie D_{6h} ; seules les vibrations de type A_{2u} et E_{1u} sont actives en infrarouge. La vibration de déformation hors du plan γ(C-H) ν_{11} déjà étudiée dans la première partie appartient au type A_{2u} ; cette vibration donne lieu à une variation de moment électrique parallèle à l'axe des z. On observe en spectroscopie infrarouge trois bandes de type E_{1u}.

Pour des raisons de transparence de solvants, nous avons choisi d'étudier la bande d'absorption notée ν_{18} selon WILSON et située à 1037 cm^{-1} dans le spectre du gaz ; il s'agit d'une vibration de déformation dans le plan δ(C-H), donnant lieu à une variation du moment électrique dans le plan de la molécule.

---

§ Tous les modes normaux considérés dans ce travail sont schématisés sur la figure 3, appendice I, page 124.

Comme nous l'avons déjà vu, les molécules de thiophène et de furanne sont de symétrie C_{2v} et leurs vibrations sont de type A_1, A_2, B_1 ou B_2. Les vibrations de type A_2 sont inactives en infrarouge ; celles de type B_2 donnent lieu à des variations du moment électrique parallèles à l'axe z, et celles de type B_1 à des variations de moment électrique parallèles à l'axe x, enfin les variations de moment électrique des vibrations de type A_1 sont parallèles à l'axe y.

Le choix des vibrations de chaque type est encore ici guidé par des raisons de transparence de solvants et d'intensité des bandes d'absorption.

Pour la molécule de thiophène nous étudierons trois vibrations de type A_1 : une vibration de noyau, notée ν_3 et située à 834 cm^{-1}, et deux vibrations de déformation dans le plan δ(C-H), notées ν_6 et ν_7 et situées respectivement à 1080 et 1033 cm^{-1} ; la vibration de type B_1 choisie notée ν_{15} et située à 1250 cm^{-1} est une vibration de déformation dans le plan δ(C-H) ; enfin la vibration de type B_2 est la vibration ν_{19} déjà définie dans la première partie.

Pour la molécule de furanne, la vibration de type A_1 étudiée est une bande de déformation dans le plan δ(C-H) notée ν_7 et située à 992 cm^{-1} ; la bande de type B_1 choisie, notée ν_{16} et située à 1172 cm^{-1}, est encore une vibration de déformation dans le plan δ(C-H) ; comme dans le cas du thiophène, la bande de type B_2 correspond à la vibration de déformation hors du plan ν_{19}.

B - Etude des réorientations du benzène en solution

Nous avons rassemblé dans le tableau VII les valeurs des largeurs des bandes d'absorption de type E_{1u} et A_{2u} du benzène dissous dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le cyclohexane, l'hexane et le pentane.

TABLEAU VII

vibration \ solvant	tétrachlorure de carbone	sulfure de carbone	cyclohexane	hexane	pentane
$\nu_{18}(E_{1u})$ (a)	9,6	11	12	13	13
$\nu_{11}(A_{2u})$ (b)	6,5	5	4	5,1	5,4

(a) concentration $\sim$ 1 mole l^{-1} ; (b) concentration $\sim$ 0,1 mole l^{-1}..

On constate tout d'abord que pour chaque solvant, la largeur des bandes de type A_{2u} est inférieure à celle de type E_{1u}. D'après la théorie de RAKOV, ce résultat indiquerait une réorientation préférentielle autour d'un axe parallèle à l'axe z. On constate en outre que lorsque l'on passe des solvants polarisables (CCl_4, CS_2) aux solvants véritablement inertes (C_6H_{12}, ...) la largeur de la vibration de type E_{1u} croît alors que celle de type A_{2u} reste sensiblement constante. Or, il a été montré que la réorientation augmente lorsque l'on passe des solvants comme le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone, aux carbures saturés (76)(77)(91) (§). Cette évolution des largeurs de bande en fonction du solvant confirmerait donc l'hypothèse d'une réorientation préférentielle autour de l'axe z.

(§) En effet, la réorientation est d'autant plus facile que les interactions au sein du liquide sont plus faibles ; les molécules à grande polarisabilité comme le tétrachlorure de carbone ou le sulfure de carbone, donnent lieu à des interactions de Van der Waals plus intenses, et donc freinent les réorientations éventuelles.

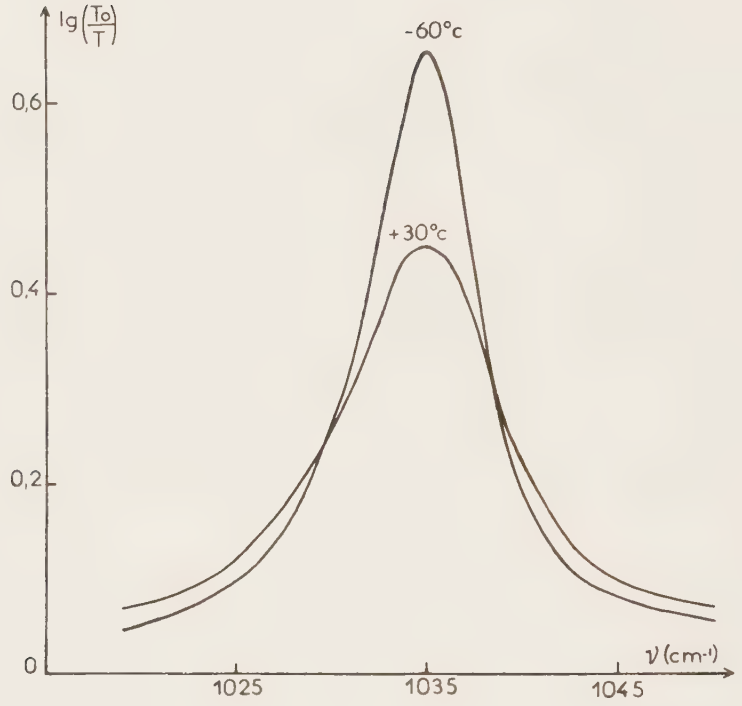


Fig.19 - Allures des spectres enregistrés à + 30 et - 60°C de la vibration $\nu_{18}(E_{1u})$ du benzène dissous dans le sulfure de carbone. Epaisseur de cuve : 1000 μ, concentration : 0,1 mole l^{-1}.

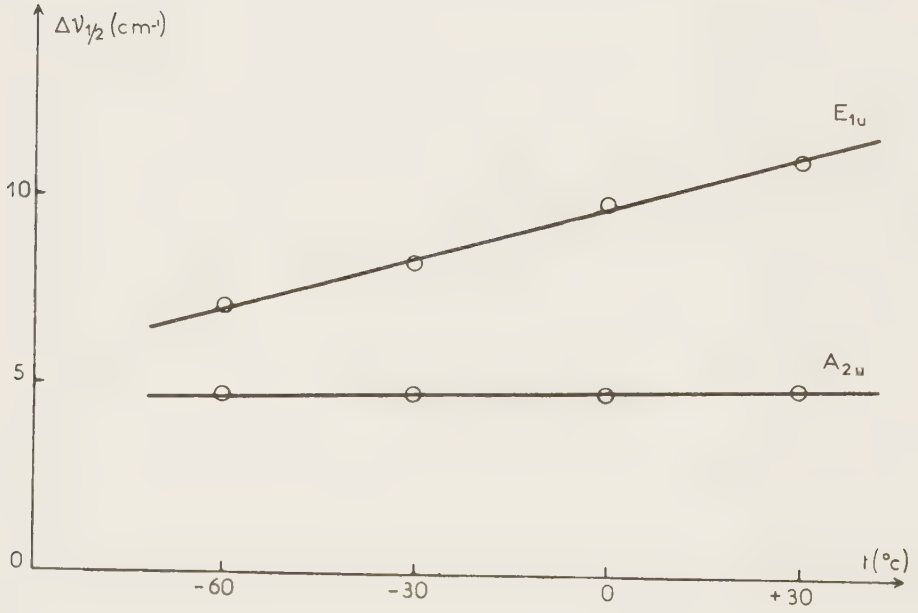


Fig. 20 - Influence de la température sur les largeurs des bandes $\nu_{18}(E_{1u})$ et $\nu_{11}(A_{2u})$ du benzène dissous dans le sulfure de carbone.

Nous avons alors entrepris l'étude de la variation de la largeur de bande de ces deux vibrations en fonction de la température ; nous avons vu en effet que d'après la théorie de RAKOV, toute vibration correspondant à une variation du moment dipolaire perpendiculaire à l'axe de la réorientation donnait lieu à un élargissement croissant avec la température.

Les spectres des solutions diluées de benzène dans le sulfure de carbone (0,01 mole l^{-1} ,pour ν_{11} et 0,1 mole l^{-1} pour ν_{18}) ont été enregistrés à - 60, - 30, 0 et + 30°C (autres conditions expérimentales voir appendice III).Sur la figure 19, nous avons reproduit ceux obtenus à - 60 et à - 30°C pour la vibration de type E_{1u} . Sur la figure 20 nous avons reporté les variations des largeurs de bande étudiées en fonction de la température. On voit que la vibration de type A_{2u} n'est pas sensible à l'effet de température, contrairement à la vibration de type E_{1u}. Notons que pour cette dernière, la variation de la largeur de bande est linéaire dans l'intervalle de température considéré. La réorientation préférentielle de la molécule de benzène s'effectue donc autour de l'axe z et non pas autour des plus petits axes d'inertie de la molécule ; ceci découle de la faible valeur du rapport du plus grand aux plus petits moments d'inertie. Un fait semblable a déjà été remarqué dans le cas de la molécule d'eau par exemple (77).

C - Etude des réorientations du thiophène en solution

Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les valeurs des largeurs pour les bandes d'absorption ν_3, ν_{15}, ν_{19} du thiophène dissous dans la même série de solvants que précédemment.

TABLEAU VIII

vibration \ solvant	tétrachlorure de carbone	sulfure de carbone	cyclohexane	hexane	pentane
$\nu_3(A_1)$ (a)	7,2	7,6	—	8,8	8,8
$\nu_{15}(B_1)$ (a)	4,8	6	—	8	8
$\nu_{19}(B_2)$ (b)	7	6,7	5,4	7	—

(a) concentration $\sim$ 1 mole l^{-1} ; (b) concentration $\sim$ 0,1 mole l^{-1}.

L'examen des résultats des seuls effets de solvants à une température donnée ne conduit pas à des conclusions nettes comme le cas du benzène. En effet, pour les solvants favorisant la réorientation, les largeurs des trois bandes sont sensiblement les mêmes. Par contre, pour le tétrachlorure de carbone, la largeur de la bande de type B_1, ν_{15}, est notablement inférieure aux deux autres ; cette constatation indiquerait alors une réorientation préférentielle dans ce solvant suivant l'axe des x. Mais l'évolution des largeurs de bandes en fonction des solvants, n'est pas en faveur de cette hypothèse : en effet, s'il en était ainsi, la bande de type B_2 devrait s'élargir dans les carbures saturés tandis que la largeur de la bande de type B_1 devrait rester constante. On observe le contraire : l'absorption de type B_2 reste de largeur constante ou même diminue (cas de la solution dans le cyclohexane, cependant que les largeurs des bandes A_1 et B_1 augmentent. La réorientation préférentielle aurait ainsi lieu suivant l'axe z.

L'étude des largeurs de bande en fonction de la température permet de trancher entre les deux hypothèses.

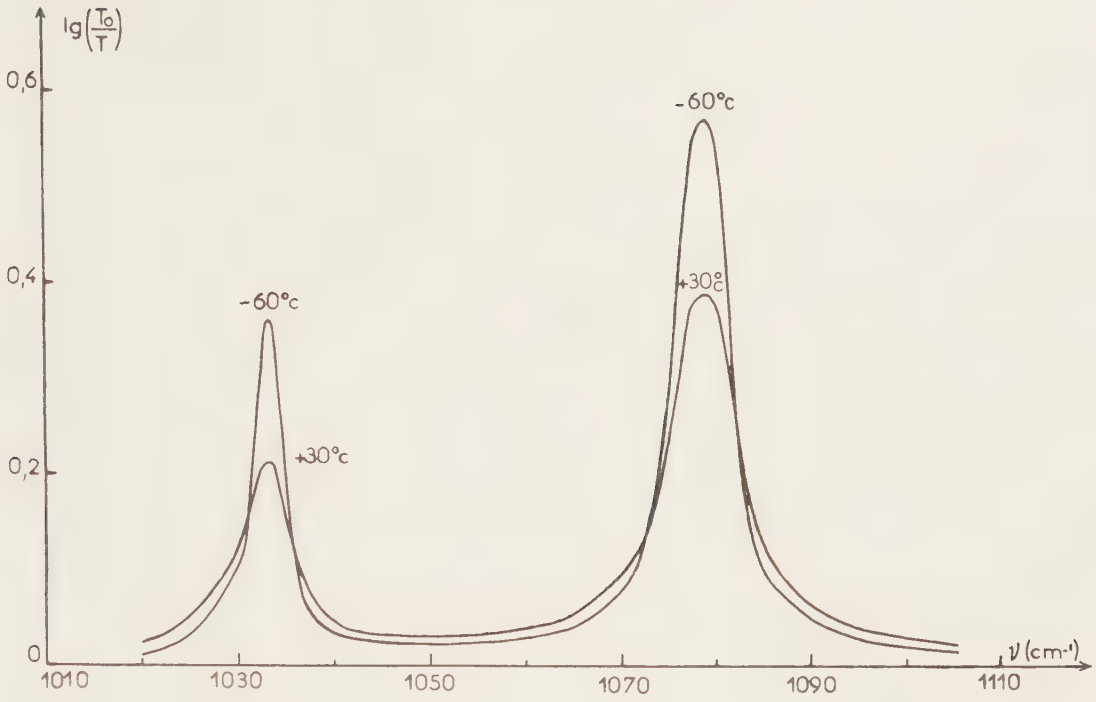


Fig. 21 - Allures des spectres enregistrés à + 30 et - 60°C des vibrations ν_6 et ν_7 (A_1) du thiophène dissous dans le sulfure de carbone.
Epaisseur de cuve : 1000 μ, concentration : 0,1 mole l^{-1}.

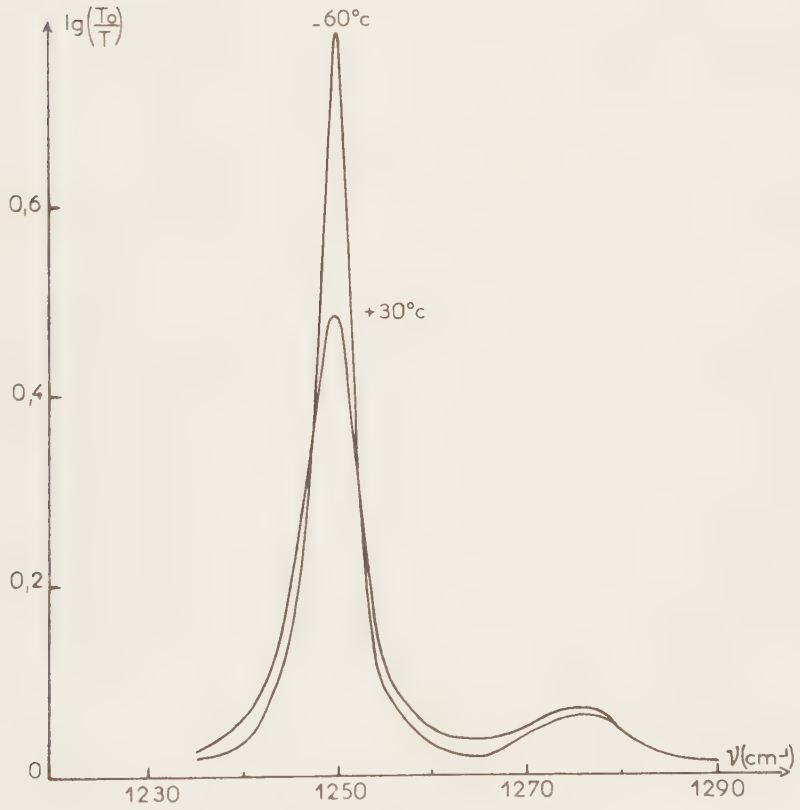


Fig. 22 - Allures des spectres enregistrés à + 30 et - 60°C de la vibration ν_{12} (B_1) du thiophène dissous dans le sulfure de carbone.
Epaisseur de cuve : 1000 μ, concentration : 0,1 mole l^{-1}.

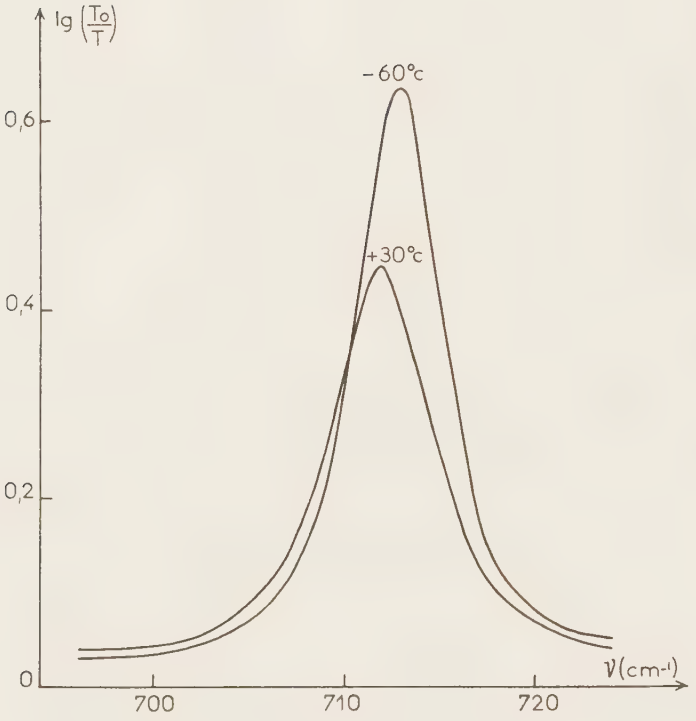


Fig.23 - Allures des spectres enregistrés à + 30 et - 60°C de la vibration $\nu_{19}(B_2)$ du thiophène dissous dans le sulfure de carbone. Epaisseur de cuve : 1000 µ, concentration : 0,01 mole l^{-1}.

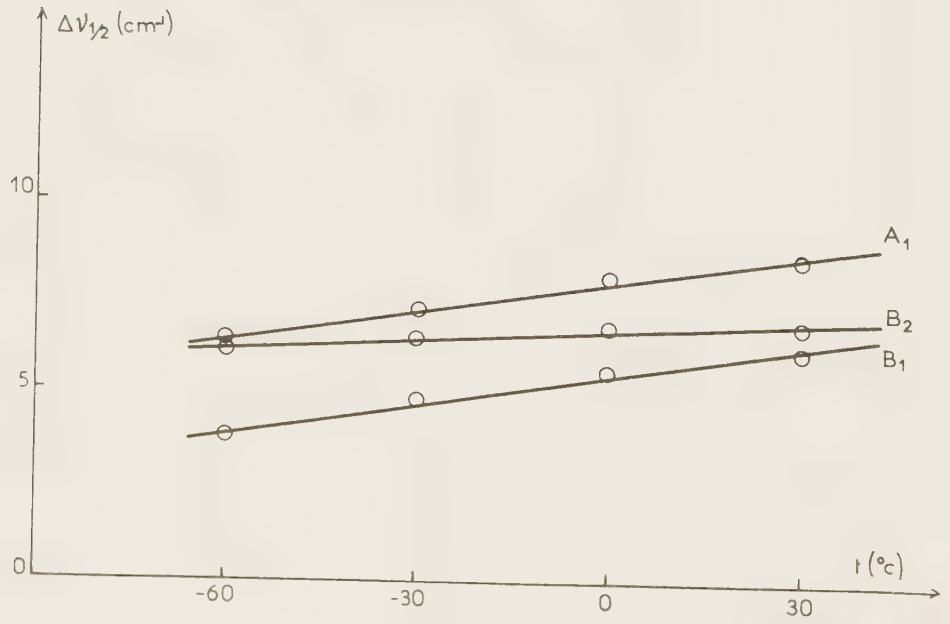


Fig. 24 - Influence de la température sur les largeurs des bandes ν_6 et ν_7 (A_1), (B_1) et ν_{18}(B_2) du thiophène dissous dans le sulfure de carbone.

Pour des raisons de transparence du solvant, nous avons été conduits à remplacer l'étude de la bande ν_3 de type A_1 par celle des deux bandes de déformation dans le plan $\delta(C-H)\nu_6$ et ν_7, situées respectivement à 1081 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} et de même type. Les spectres des solutions diluées de thiophène dans le sulfure de carbone (0,01 mole l^{-1} pour ν_{19} et 0,1 mole l^{-1} pour ν_6, ν_7 et ν_{15}) ont été enregistrés aux mêmes températures que les solutions de benzène. Sur les figures 21,22 et 23, nous avons reproduit les spectres obtenus à - 60 et à + 30°C pour ces vibrations.

Sur la figure 24 nous avons porté les variations des largeurs en fonction de la température : la vibration de type B_2 n'est pas affectée par l'effet de température, cependant que les largeurs des bandes de type A_1 et B_1 varient et ceci de façon identique. La réorientation aléatoire se fait donc suivant un axe parallèle à l'axe z. Remarquons que par rapport au benzène le phénomène de réorientation aléatoire est ici moins important, les bandes de type A_1 et B_1 étant moins sensibles à l'effet de température que la bande de type E_{1_u}.

D - Etude des réorientations de la molécule de furanne en solution

Nous avons rassemblé dans le tableau IX les valeurs des largeurs pour les bandes d'absorption ν_7, ν_{16} et ν_{19} du furanne dissous toujours dans la même série de solvants.

TABLEAU IX

vibration \ solvant	tétrachlorure de carbone	sulfure de carbone	cyclohexane	hexane	pentane
$\nu_7(A_1)$ (a)	8	9	9,6	11,6	12
$\nu_{16}(B_1)$ (b)	7,2	7,6	9,2	10	10
$\nu_{19}(B_2)$ (c)	—	7,6	6	8	—

(a) concentration $\sim$ 0,5 mole l^{-1} ; (b) concentration $\sim$ 1 mole l^{-1} ;
(c) concentration $\sim$ 0,1 mole l^{-1}.

Les résultats sont ici plus explicites que dans le cas précédent. En effet, si dans le sulfure de carbone, les trois absorptions présentent des largeurs peu différentes, on constate que lorsque l'on passe aux solvants favorisant la réorientation, la largeur des bandes ν_7 et ν_{16} augmente, cependant que celle de la bande ν_{19} reste sensiblement constante ou même diminue.

Ces résultats seraient en faveur d'une réorientation préférentielle autour d'un axe parallèle à l'axe z.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons, ici aussi, effectué une étude des largeurs de bandes en fonction de la température dans les mêmes conditions que précédemment, et toujours pour des solutions diluées dans le sulfure de carbone. Sur les figures 25,26 et 27, nous avons représenté les spectres d'absorption obtenus à 30 et - 60°C pour les vibrations étudiées.

Sur la figure 28, nous avons porté les valeurs des largeurs des trois bandes considérées en fonction de la température. L'examen de

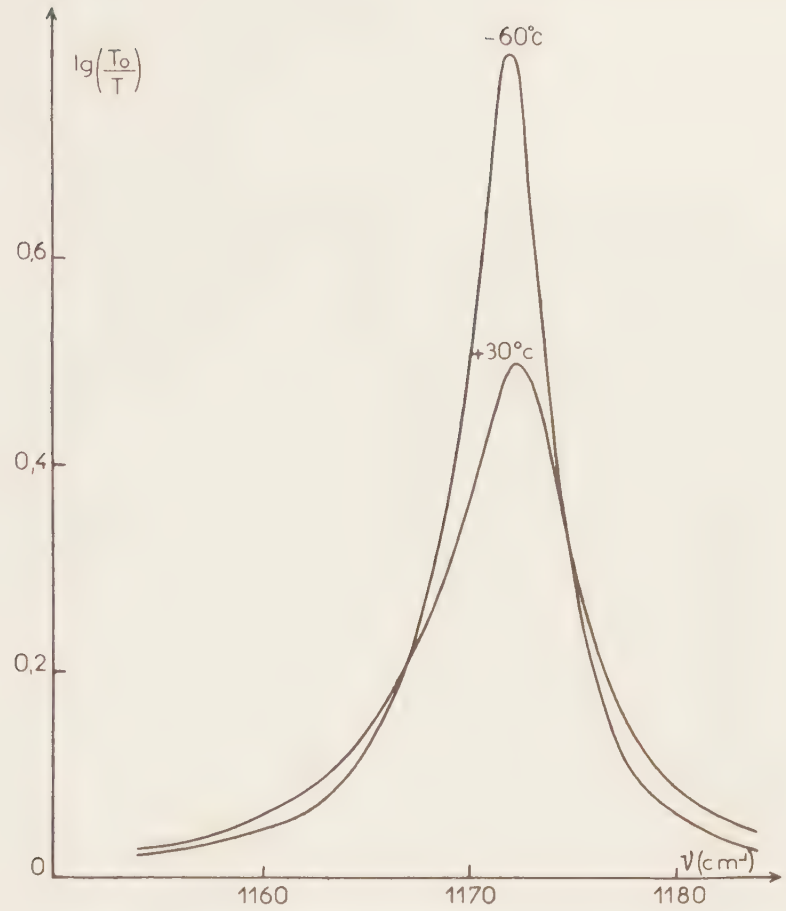


Fig. 26 - Allures des spectres à + 30 et - 60°C de la vibration ν_{16} (B_1) du furanne dissous dans le sulfure de carbone. Epaisseur de cuve : 1000 µ, concentration : 0,05 mole l^{-1}.

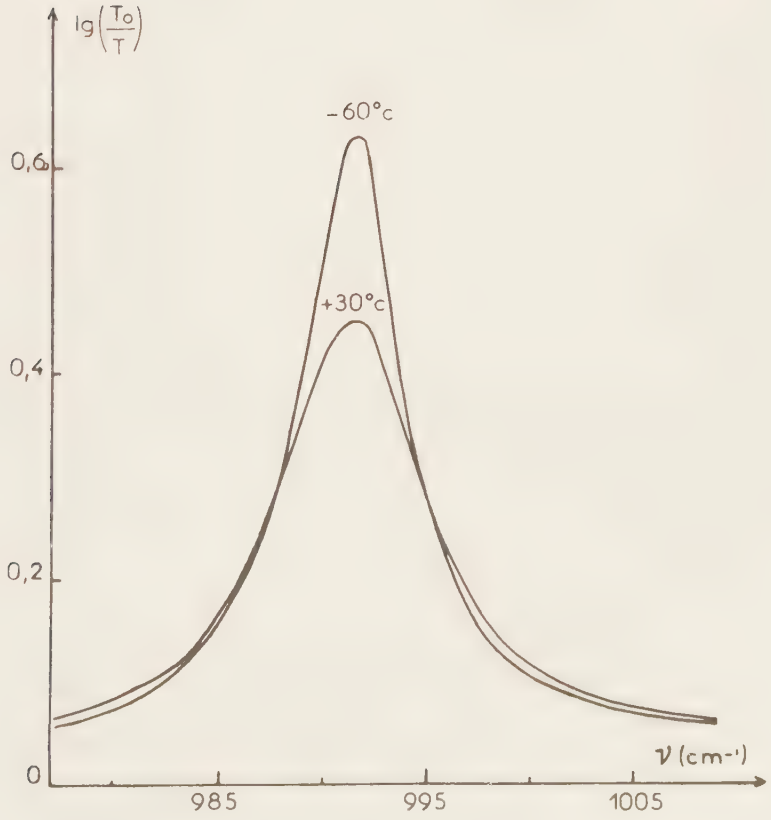


Fig. 25 - Allures des spectres à + 30 et - 60°C de la vibration ν_7 (A_1) du furanne dissous dans le sulfure de carbone. Epaisseur de cuve : 1000 µ, concentration : 0,02 mole l^{-1}.

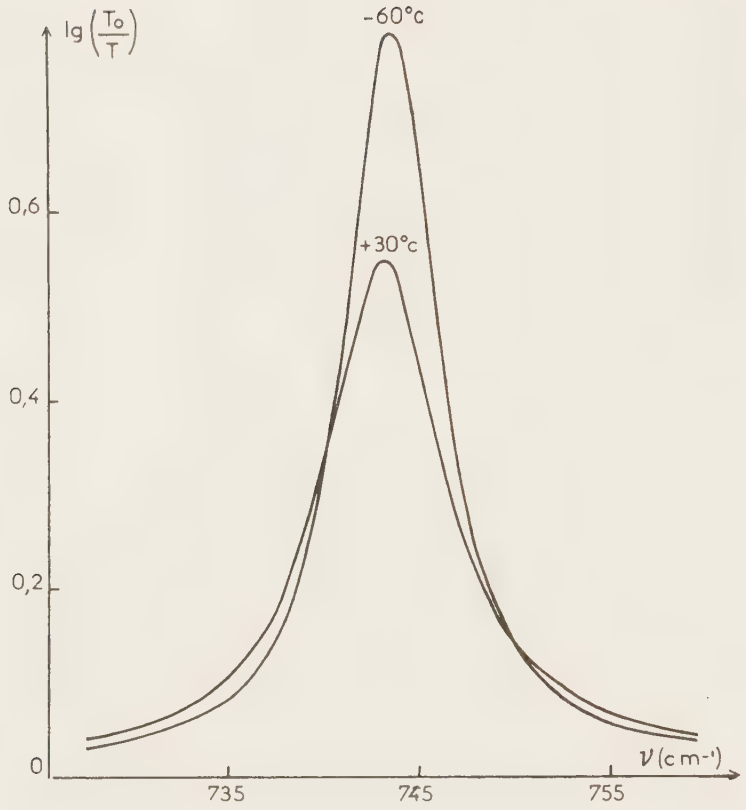


Fig. 27 - Allures des spectres à + 30 et - 60°C de la vibration $\nu_{19}(B_2)$ du furanne dissous dans le sulfure de carbone. Epaisseur de cuve : 1000 µ, concentration : 0,01 mole l^{-1}.

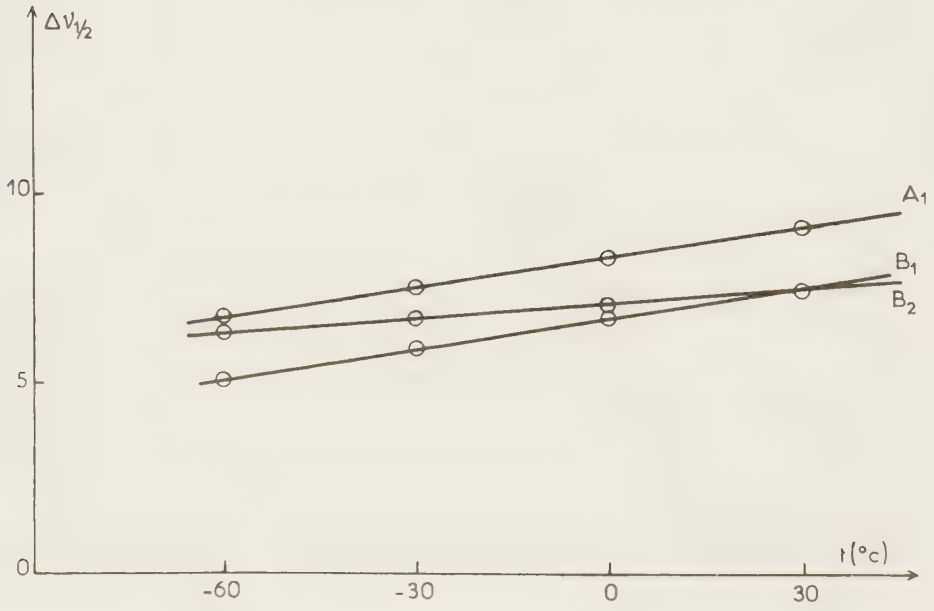


Fig. 28 - Influence de la température sur les largeurs des bandes $\nu_2(A_1)$, $\nu_{13}(B_1)$, et $\nu_{19}(B_2)$ du furanne dissous dans le sulfure de carbone.

cette figure montre que la largeur de la bande de type B_2 est peu affectée par l'effet de température, cependant que les largeurs des bandes de type A_1 et B_1 varient de façon identique. On observe donc ici des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas du thiophène : la réorientation aléatoire se fait toujours suivant un axe parallèle à l'axe z ; ce phénomène est cependant moins prononcé que celui constaté pour le benzène, les bandes de type A_1 et B_1 étant moins sensibles à l'effet de température que la bande de type E_{1u}.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES LARGEURS DES BANDES DE DEFORMATION HORS DU PLAN γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE, ET N-METHYLPYRROLE.

I) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré les valeurs des largeurs vraies des bandes d'absorption correspondant aux vibrations ν_{11} de la pyridine et du benzène, ν_{19} du thiophène du furanne et du N-méthylpyrrole, dissous dans une série de solvants de polarités variées. Les valeurs ont été obtenues suivant les méthodes décrites dans le chapitre I de cette deuxième partie. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau X ; les valeurs entre parenthèses, sont celles obtenues par COLE et MICHELL pour le benzène (18) et BAZHULIN et CHEKUNOV pour la pyridine (19); elles sont en bon accord avec les nôtres.

II) DISCUSSION

Sur le tableau X on constate un élargissement de la largeur des bandes d'absorption étudiées, lorsque l'on passe du sulfure de carbone

TABLEAU X

LARGEURS VRAIES DES BANDES D'ABSORPTIONS CORRESPONDANT AUX VIBRATIONS ν_{11} DU BENZENE ET DE LA PYRIDINE, ν_{19} DU THIOPHENE, DU FURANNE ET DU N-METHYLPYRROLE, DISSOUS DANS DIVERS SOLVANTS

soluté \ solvant	sulfure de carbone	triéthylamine	oxyde diéthylique	acétone	acétonitrile	N,N-diméthyl acétamide	N,N-diméthyl formamide	diméthyl-sulfoxyde
benzène	5 (6)	7,7	8,8 (8,8)	9,6 (9,5)	9 (9)	12,9	—	—
pyridine	6	9,3	9,1 (8,9)	8,5 (7,6)	7,8	10	—	—
N-méthylpyrrole	6,4	—	13	15,1	14	—	19,8	23,6
furanne	7,6	—	17,2	18,0	14,7	—	24,5	28,5
thiophène	6,7	—	18,9	18,6	15,7	—	24,8	29,5

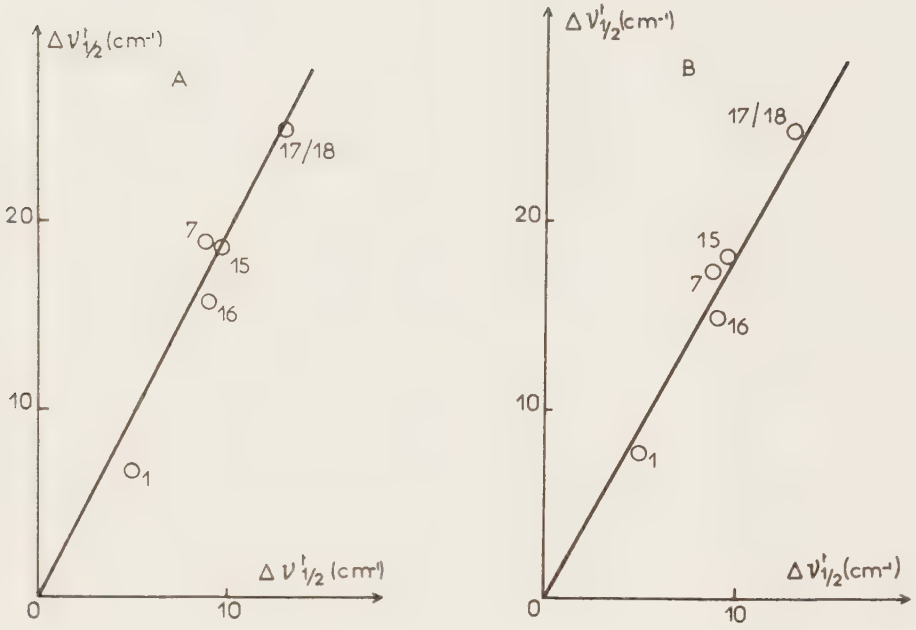


Fig. 29 - Comparaison des largeurs vraies des absorptions ν_{19} du thiophène (A) et du furanne (B) avec la largeur vraie de l'absorption ν_{11} du benzène dissous dans les mêmes solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

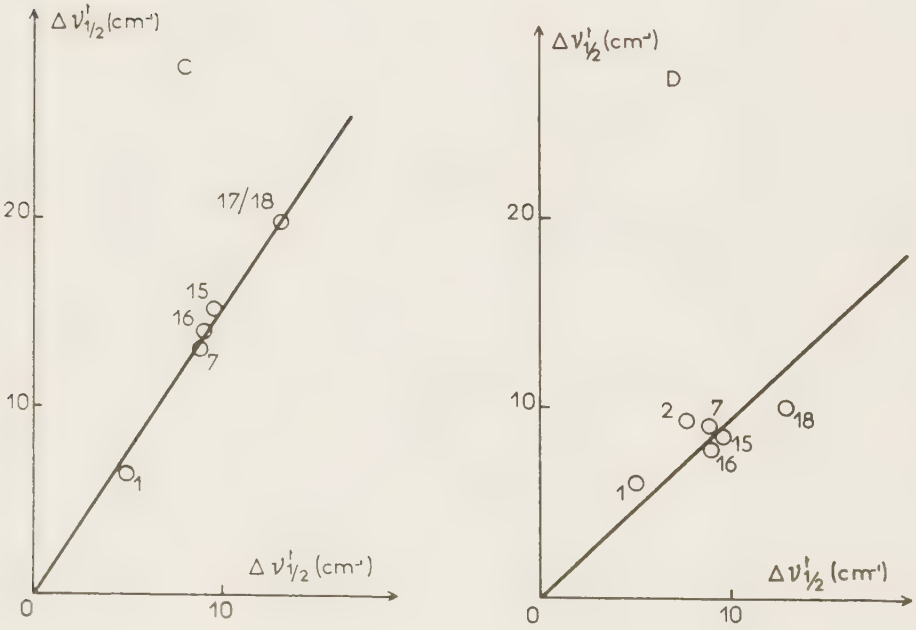


Fig. 30 - Comparaison des largeurs vraies des absorptions ν_{19} du N-méthyl-pyrrole (C) et ν_{11} de la pyridine (D) avec la largeur vraie de l'absorption ν_{11} du benzène dissous dans les mêmes solvants. La numérotation des solvants est celle du tableau II).

aux solvants polaires, et ceci pour les cinq solutés. De plus, lorsque l'on porte les largeurs observées pour le thiophène, le furanne, le N-méthylpyrrole et la pyridine en fonction du même paramètre $\Delta\nu^{t}_{1/2}$ relatif au benzène dissous dans les mêmes solvants on obtient des relations sensiblement linéaires (figures 29 et 30) ; les solutés étudiés se comportent donc tous de la même façon ainsi que nous l'avions déjà noté dans la première partie, lors de l'étude des élévations de fréquence γ(C-H). De tels élargissements de bandes ont déjà été observés dans les solvants "basiques" pour des composés donnant des liaisons hydrogène ; ces observations ont porté tant sur des vibrations de valence que sur des vibrations de déformation : HUONG et TURRELL d'une part, IOGANSEN et KURKCHI d'autre part ont ainsi observé un élargissement de l'absorption correspondant à la vibration de déformation hors de l'axe ν_5 des molécules d'acétylène, et d'heptyne lorsque la "basicité" des solvants augmente (13)(14) ; des constatations identiques ont été faites lors de l'étude de la vibration de déformation hors du plan γ(O-H) du phénol (67) ou γ(N-H) du pyrrole (68). Il est important de noter ici que la différence de largeur de bande entre solvant inerte et solvant "basique" est du même ordre de grandeur pour les vibrateurs γ(O-H), γ(N-H) ou γ(C-H) engagés dans des liaisons hydrogène et pour les vibrateurs γ(C-H) étudiés ici : c'est ainsi que la largeur de bande de la vibration γ(O-H) du phénol ou de la vibration γ(N-H) du pyrrole est doublée lorsque l'on passe du sulfure de carbone à l'acétonitrile par exemple ; c'est un élargissement du même ordre qui est observé dans les mêmes conditions pour les hétérocycles à quatre atomes de carbone étudiés ici. Dans le cas de l'acétylène, la largeur de bande correspondant à la vibration ν_5 est 3,7 fois plus grande dans le diméthylformamide que dans le sulfure de carbone ; c'est un élargissement du même ordre que l'on observe dans les mêmes conditions pour les molécules de thiophène, furanne et N-méthylpyrrole. Le benzène et la pyridine conduisent à des élargissements sensiblement plus faibles.

Les figures 31 et 32 illustrent les constatations précédentes : elles représentent les largeurs des bandes ν_{11} de la pyridine et ν_{19} du thiophène dissous dans divers solvants en fonction de celles de la vibration ν_5 de l'acétylène dissous dans les mêmes solvants. Les points

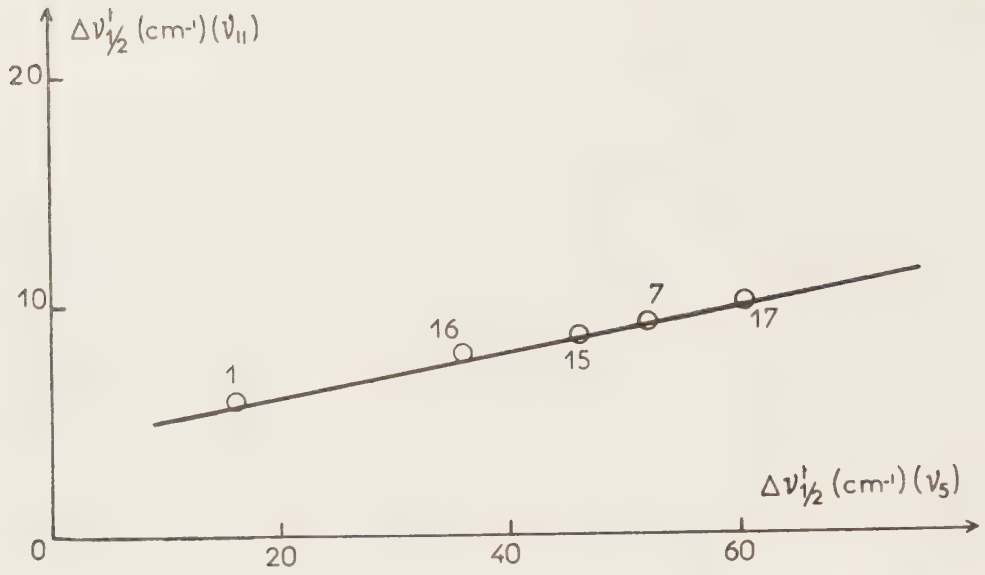


Fig. 31 - Comparaison de la largeur vraie de l'absorption ν_{11} de la pyridine avec la largeur vraie de l'absorption ν_5 de l'acétylène dissous dans les mêmes solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

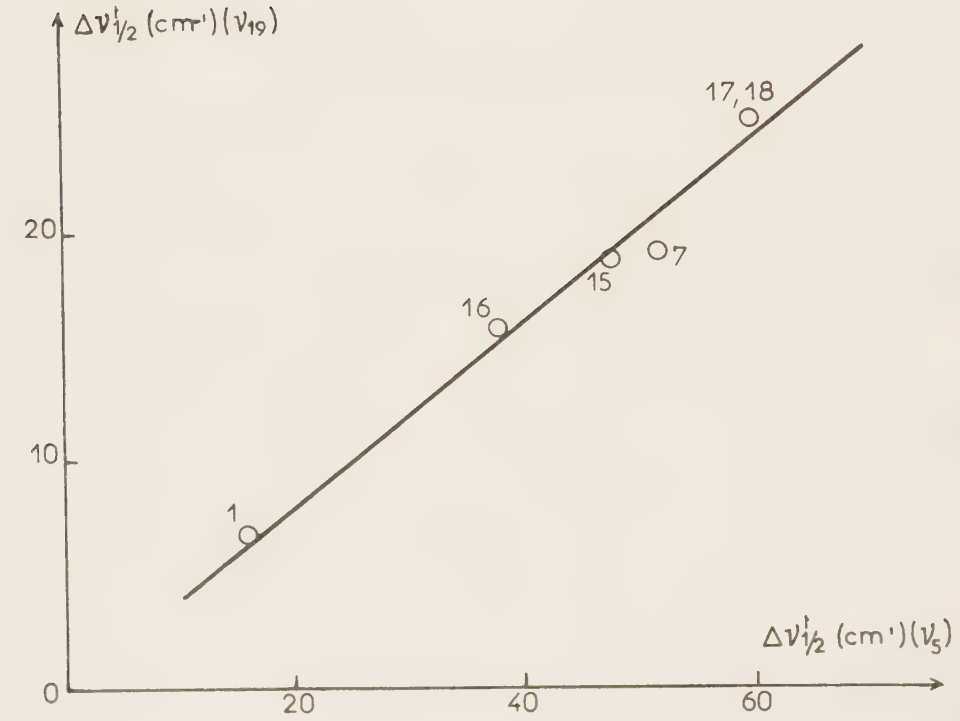


Fig. 32 - Comparaison de la largeur vraie de l'absorption ν_{19} du thiophène avec la largeur vraie de l'absorption ν_5 de l'acétylène dissous dans les mêmes solvants. (La numérotation des solvants est celle du tableau II).

représentatifs des différents solvants se disposent suivant une droite.

Les largeurs des bandes de vibrations γ(C-H)ont donc un comportement différent des fréquences correspondantes. En effet nous avions noté que l'action des solvants basiques conduisait à des variations de fréquence γ(C-H)nettement inférieures à celles observées dans le cas de vibrations de déformation hors du plan (phénol et pyrrole) ou hors de l'axe (carbures acétyléniques) engagées dans des liaisons hydrogène. En outre il n'y avait pas de relations linéaires entre ces variations de fréquence (figure 12).

PIMENTEL et HUGGINS ont proposé de relier largeur et déplacement de fréquence d'une bande d'absorption par une relation empirique de la forme $\Delta\nu_{1/2} = a\,\Delta\nu + b$; ceci a été vérifié pour des nombreuses molécules donnant des liaisons hydrogène (14)(92)(93)(94)(95)(96). Les remarques précédentes reviennent à dire évidemment que dans le cas des vibrations γ(C-H)des molécules étudiées ici, ce type de relation ne rend pas compte des phénomènes observés. Le modèle électrostatique localisé nous avait permis de rendre compte des élévations de fréquences γ(C-H)il n'envisage pas les largeurs des bandes correspondantes. Nous avons rappelé que des théories ont été proposées pour expliquer les variations de largeurs de bandes dans la formation de liaison hydrogène : ces théories ne portent que sur le cas des vibrations de valence ν(A-H). Comme l'ont déjà fait remarquer HUONG et TURRELL, il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de rendre compte théoriquement des largeurs de bandes observées en l'absence de théorie générale sur les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de déformation (13).

CONCLUSION

Dans cette seconde partie, nous avons montré tout d'abord que les formes des bandes de vibrations de déformation hors du plan γ(C-H), ν_{11} des molécules de benzène et pyridine, ν_{19} des molécules de thiophène, furanne et N-méthylpyrrole dissoutes dans des solvants de polarités variées, correspondent à un profil de LORENTZ.

L'étude d'autres vibrations C-H appartenant aux différentes classes de symétrie du groupe D_{6h} pour la molécule de benzène, ou C_{2v} pour les molécules de thiophène et de furanne, dissoutes dans une série de solvants "inertes" a montré l'existence d'une réorientation préférentielle qui s'effectue suivant un axe perpendiculaire au plan des molécules. L'analyse des spectres enregistrés à différentes températures a permis de confirmer cette hypothèse et a montré que ce phénomène était plus important pour le benzène que pour le thiophène et le furanne.

Enfin, la variation avec la "basicité" du solvant, de la largeur des bandes de vibrations γ(C-H), a mis en évidence le comportement identique des solutés étudiés ici. Contrairement à ce que nous avons constaté pour les fréquences dans la première partie de ce travail, les largeurs de bande varient avec le solvant, de la même façon que pour des systèmes présentant des liaisons hydrogène. Cependant l'absence de théorie générale des effets de solvants sur les largeurs des bandes d'absorptions fait qu'il n'est actuellement pas possible d'interpréter les variations observées.

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES INTENSITES DES VIBRATIONS γ(C-H) DES MOLECULES DE BENZENE, PYRIDINE, THIOPHENE, FURANNE, N-METHYLPYRROLE, ET ν(C-H) DES MOLECULES DE THIOPHENE ET DE FURANNE.

INTRODUCTION

L'analyse de l'influence des solvants sur les intensités des massifs d'absorption observés par spectroscopie infrarouge a été abordée tant sous l'aspect de l'effet diélectrique global du milieu (42)(43)(44)(97)(98)(99)(100)(101)(102) que sous celui de l'effet d'une interaction spécifique (1)(71)(102)(103). En particulier il a été remarqué que l'une des caractéristiques essentielles de la formation d'une liaison hydrogène est l'exaltation de l'intensité de la vibration de valence ν(A-H) engagée dans une telle liaison (6)(14)(67)(71)(103). Par contre, les quelques travaux étudiant l'influence de la liaison hydrogène sur les vibrations de déformation γ(A-H), n'ont pas fait apparaître de variation significative de l'intensité correspondante (6)(14)(67)(68)(71)(103).

Il était donc intéressant de connaître l'influence des solvants sur l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux vibrateurs C-H étudiés dans ce travail. Aussi après avoir exposé dans un premier chapitre la méthode de mesure des intensités utilisée ici, nous étudierons dans le deuxième chapitre l'influence des solvants sur l'intensité des vibrations de déformation hors du plan γ(C-H), ν_{11} du benzène et de la pyridine, ν_{19} du thiophène, du furanne et du N-méthylpyrrole. Enfin, le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des solvants sur l'intensité des massifs d'absorption ν(C-H), étude limitée aux molécules de thiophène et de furanne, du fait des conditions expérimentales peu favorables pour les autres composés.

CHAPITRE I

METHODES DE MESURE DES INTENSITES

I) METHODES DE MESURE

A - Définitions

On appelera intensité d'absorption intégrée vraie, la quantité :

$$A = \frac{1}{cl} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left(\frac{I_o}{I}\right)_\nu d\nu \qquad \text{(III-1-1)}$$

Dans cette relation, l exprime l'épaisseur de la solution de concentration c, traversée par le rayonnement incident ; I et I_o ont été définis précédemment (partie II, chapitre I). De la même façon que nous avons défini une largeur apparente de bande et pour les mêmes raisons, nous définirons ici une intensité intégrée apparente B, par la relation :

$$B = \frac{1}{cl} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left(\frac{T_o}{T}\right)_\nu d\nu$$

B - Méthodes de RAMSAY (79)

1°) Méthode d'intégration directe

Nous savons que si nous admettons comme profil de bande un profil de LORENTZ, on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{I_o}{I}\right) = \frac{a}{(\nu - \nu_o)^2 + b^2}$$

A partir de cette relation, l'intensité d'absorption intégrée vraie s'écrit :

$$A = \frac{1}{cl}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\nu - \nu_o)^2 + b^2}\, d\nu = \frac{1}{cl}\ \frac{\pi a}{b}$$

comme on a par ailleurs :

$$\frac{a}{b^2} = \ln\left(\frac{I_o}{I}\right)_{max} \quad \text{et} \quad 2b = \Delta\nu^t{}_{1/2}$$

on peut écrire :

$$A = \frac{1}{cl}\ \frac{\pi}{2}\ \ln\left(\frac{I_o}{I}\right)_{max}\ \Delta\nu^t{}_{1/2}$$

On a vu que RAMSAY a calculé les rapports $\Delta\nu^a{}_{1/2} / \Delta\nu^t{}_{1/2}$ et $\ln\left(\frac{I_o}{I}\right)_{max} / \ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ pour différentes valeurs de $s/\Delta\nu^t{}_{1/2}$.

L'équation précédente se met alors sous la forme :

$$A = \frac{1}{cl} K \Delta\nu^{a}_{1/2} \ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$$

avec

$$K = 1{,}57 \frac{\Delta\nu^{t}_{1/2}}{\Delta\nu^{a}_{1/2}} \qquad \frac{\ln\left(\frac{I}{I_o}\right)_{max}}{\ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}}$$

Les valeurs de K obtenues pour différentes valeurs de $s/\Delta\nu^{a}_{1/2}$ et de $\ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ figurent dans les tables de RAMSAY.

2°) Extension de la méthode de WILSON-WELLS

A partir de la relation :

$$A - B = \frac{1}{cl}\left[\int_{bande} \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) d\nu - \int_{bande} \ln\left(\frac{T_o}{T}\right) d\nu\right]$$

WILSON et WELLS montrent que (83) :

$$\lim\left[A - B\right]_{cl \to 0} = 0$$

Ceci à condition que l'intensité incidente I_o soit sensiblement

constante sur toute la largeur de fente et que le pouvoir de résolution soit constant pour toute la largeur de la bande.

On peut ainsi obtenir l'intensité intégrée vraie A, en portant l'intensité apparente B en fonction de la quantité cl que l'on extrapole à cl = O. RAMSAY a montré que si la bande étudiée est une courbe de LORENTZ, l'intensité intégrée apparente est une fonction linéaire de $\ln \left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ dont la pente θ, légèrement négative est calculée en fonction du rapport $s/\Delta\nu_{1/2}$. La valeur de l'intensité intégrée vraie est alors donnée par la relation :

$$B = A + A\,\theta\,\ln \left(\frac{T_o}{T}\right)_{max} \qquad \text{(III-1-2)}$$

On obtient donc A en portant B en fonction de $\ln \left(\frac{T_o}{T}\right)_{max}$ pour différentes valeurs de cl et en déterminant la meilleure droite passant par les points expérimentaux et de pente $A\theta$.

Les quantités A et B sont théoriquement obtenues par intégration de la courbe expérimentale de $-\infty$ à $+\infty$. Il n'est évidemment pas possible dans la pratique d'effectuer une telle intégration du fait soit de la présence d'autres bandes sur le spectre, soit d'une mesure n'ayant plus de signification lorsque l'absorption devient trop faible. Pour calculer cette surface RAMSAY a établi une table donnant le pourcentage de correction en fonction du rapport de l'intervalle d'intégration considéré à la largeur vraie $\Delta\nu^t_{1/2}$, ceci dans l'hypothèse d'une bande répondant à un profil de LORENTZ.

Des deux méthodes décrites ici, il a été montré que celle dite de WILSON-WELLS conduisait à de meilleurs résultats (83)(107) ; c'est donc cette méthode que nous avons utilisée. Les valeurs d'intensités intégrées que l'on trouve dans la littérature sont données dans différentes unités. Nous utiliserons quant à nous, l'unité absolue de dimensions $cm^2 s^{-1}$ $molécule^{-1}$ recommandée par la commission I.U.P.A.C., et définie à partir de la relation (III-1-2), dans laquelle l est exprimée en cm, et c en molécule par cm^3 .

TABLEAU XI

INTENSITES APPARENTES B DE LA BANDE ν_{11} DU BENZENE DISSOUS DANS L'ACETONE. DOMAINE D'INTEGRATION 50 cm^{-1}

$c\ 10^{-3}$ (mole cm^{-3})	$\frac{\nu - \nu_o}{b}$	% correction	surface (cm^2)	$B\ 10^7$ $cm^2 s^{-1}$ molécule^{-1}
0,14	6,4	10,9	208,77	7,2
0,11	6,2	11,3	166,90	7,3
0,10	6,2	11,3	149,11	7,2
0,07	6,4	10,9	103,81	7,2
0,05	6,3	11,1	75,12	7,3

TABLEAU XII

INTENSITES APPARENTES B DE LA BANDE ν_{19} DU THIOPHENE DISSOUS DANS LE SULFURE DE CARBONE. DOMAINE D'INTEGRATION 40 cm^{-1}

$c\ 10^{-3}$ (mole cm^{-3})	$\frac{\nu - \nu_o}{b}$	% correction	surface (cm^2)	$B\ 10^7$ $cm^2 s^{-1}$ molécule^{-1}
0,10	9,4	7,2	212,53	8,9
0,08	9,0	7,6	191,48	8,9
0,06	9,0	7,6	156,96	9,2
0,05	8,8	7,8	108,16	9,0
0,04	8,8	7,8	98,28	8,9

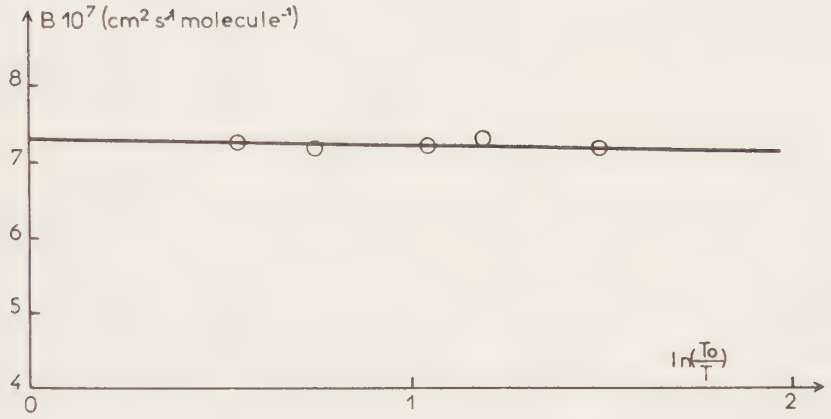


Fig.33 - Benzène dissous dans l'acétone. Extrapolation de B pour $\ln\left(\frac{To}{T}\right)_{max} = 0$. A = 7,3 10^7 cm^2 s^{-1} $molécule^{-1}$.

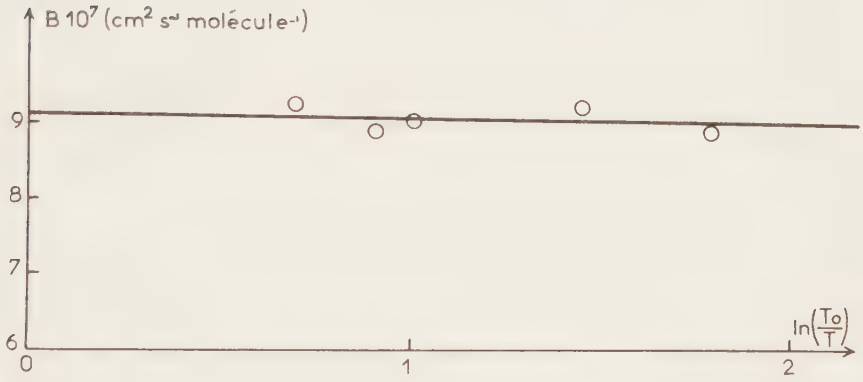


Fig.34 - Thiophène dissous dans le sulfure de carbone. Extrapolation de B pour $\ln\left(\frac{To}{T}\right)_{max} = 0$. A = 9,1 10^7 cm^2 s^{-1} $molécule^{-1}$.

II) APPLICATION

L'enregistrement des spectres s'effectuant en transmission, les courbes $\ln\left(\frac{T_o}{T}\right)_\nu = f(\nu)$ ont été reportées sur papier millimétré, et l'aire située sous la courbe a été déterminée par planimétrage. L'absence d'autres bandes d'absorption dans la région des vibrations de déformation hors du plan γ(C-H) étudiées ici a permis de choisir le domaine d'intégration de façon à travailler dans les meilleures conditions, c'est-à-dire le plus souvent avec un rapport $\frac{\nu - \nu_o}{b} > 5$. Dans ces conditions les corrections d'ailes sont au plus égales à 2 % de celles obtenues pour les bandes vraies. Pour chacun des solvants étudiés nous avons réalisé cinq enregistrements correspondant à différentes concentrations. Nous estimons ainsi que l'erreur maximale faite sur une mesure d'intensité est égale à 10 %. Les autres conditions expérimentales sont réunies dans l'appendice III.

Comme dans le chapitre I de la 2ème partie, nous avons pris comme exemple les cas du benzène dissous dans l'acétone et du thiophène dissous dans le sulfure de carbone ; les résultats sont rassemblés dans les tableaux XI et XII. Les figures 33 et 34 donnent les valeurs de l'intensité intégrée vraie A obtenues par la méthode d'extrapolation décrite plus haut à partir des valeurs de B données dans ces deux tableaux.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES INTENSITES DES VIBRATIONS DE DEFORMATION HORS DU PLAN ν_{11} DES MOLECULES DE BENZENE ET PYRIDINE, ET ν_{19} DES MOLECULES DE THIOPHENE, FURANNE ET N-METHYLPYRROLE.

I) RAPPELS THEORIQUES

L'énergie absorbée par unité de temps dans un volume dv de gaz ou de solution est donnée par la relation :

$$dE_g = B_g u_g h\nu_g N_g dv$$

pour un gaz et

$$dE_s = B_s u_s h\nu_s N_s dv$$

pour une solution (5).

Dans ces expressions, B est le coefficient de transition d'EINSTEIN, h la constante de PLANCK, ν la fréquence de vibration, N le nombre de molécules absorbant par unité de volume, et u la densité d'énergie. Comme on sait par ailleurs que les expressions dE_g et dE_s peuvent être reliées aux intensités A_g et A_s mesurées à l'état gazeux et en solution, on obtient facilement la relation suivante (5) :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{B_s}{B_g} \quad \frac{\nu_s}{\nu_g} \quad \frac{u_s}{u_g}$$

Si l'on suppose que la variation de fréquence lors du passage du gaz à la solution est faible, et si l'on exprime le rapport u_s/u_g en fonction du champ de l'onde lumineuse pour l'état gazeux et pour la solution, l'expression précédente s'écrit :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{B_s}{B_g} \quad \frac{E^2_{ef}}{E^2_o}$$

où E_{ef} représente le champ agissant réellement sur une molécule en milieu condensé, et E_o le champ dans le vide.
E_o étant relié au champ moyen E_m dans le diélectrique par l'intermédiaire de l'indice de réfraction n du solvant ($E^2_o = n E^2_m$) on obtient :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{B_s}{B_g} \quad \frac{E^2_{ef}}{nE^2_m} = \frac{\gamma}{n} \frac{B_s}{B_g} \qquad \text{en posant } \gamma = \frac{E^2_{ef}}{E^2_m}$$

Supposons maintenant que le passage de l'état gazeux à l'état dissous ne modifie aucune des propriétés intrinsèques de la molécule de soluté, on peut alors écrire :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{\gamma}{n} \qquad \text{(III-2-1)}$$

Différents auteurs ont utilisé la théorie du champ de LORENTZ pour calculer le rapport A_s/A_g (97)(98). La relation (III-2-1) devient dans ces conditions :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \qquad \text{(III-2-2)}$$

Cette relation implique donc l'exaltation de l'intensité lors du passage du gaz à la solution ; en outre, elle montre que l'intensité mesurée pour une solution croît avec l'indice de réfraction du solvant. Il faut toutefois noter que l'expression du champ de LORENTZ n'est théoriquement valable que dans le cas des liquides purs et que par conséquent la relation (III-2-2) n'est applicable au passage gaz-solution que si l'on admet en première approximation que pour des solutions diluées on a : $n_{solvant} \simeq n_{solution}$.

BUCKINGHAM a repris le problème en tenant compte cette fois de la molécule de soluté (42)(44). On sait que pour un gaz l'intensité intégrée peut s'écrire (105) :

$$(A_g)_{v\,v'} = \frac{8\pi^3}{3\,hc} (N_v - N_{v'}) \nu_{v\,v'} \langle v|\mu|v'\rangle^2 \qquad \text{(III-2-3)}$$

où N_v et $N_{v'}$ représentent le nombre par unité de volume de molécules

dans les états de vibration v et v', ν la fréquence et $< v|\mu|v' >$ le moment dipolaire de transition associé à la transition $v \rightarrow v'$.

On a montré par ailleurs que pour des vibrateurs diatomiques on avait :

$$(A_g)_{v\ v+1} = \frac{8\pi^3}{3hc} N_v \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) (v + 1) B_e (\mu')^2 \qquad \text{(III-2-4)}$$

Envisageant le cas des solutions diluées, BUCKINGHAM imagine un modèle dans lequel la molécule de soluté se trouve au centre d'une petite sphère de rayon a formée d'une mince couche de molécules de solvant ; à l'aide des théories électrostatiques classiques, il obtient l'expression :

$$(A_s)_{vv'} = D^2 \frac{8\pi^3}{3hc} (N_v - N_{v'}) \nu_{v\ v'} < v|m|v' >^2$$

relation où m est le moment dipolaire de la sphère, D une constante dépendant du solvant $\left[D = 9n^2 / (n^2 + 2)(2n^2 + 1) \right]$.

Le développement en série de m par rapport au paramètre de vibration ξ et l'utilisation de l'hamiltonien (I-1-6) permettent alors en appliquant la méthode des perturbations jusqu'au deuxième ordre d'obtenir pour une transition $v \rightarrow v + 1$, la relation :

$$(A_s)_{v\ v+1} = D^2 \frac{8\pi^3}{3hc} N_v \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) (v + 1) B_e (m')^2 \qquad \text{(III-2-5)}$$

La combinaison des relations (III-2-4) et (III-2-5) donne :

$$\left(\frac{A_s}{A_g}\right)_{0,1} = D^2 \left(\frac{m'}{\mu'}\right)^2$$

L'utilisation du modèle de ONSAGER permet alors de transformer cette équation qui devient :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{9n^2}{(n^2+2)(2n^2+1)} \left[1 + C_\varepsilon \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + C_n \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] \qquad \text{(III-2-6)}$$

Récemment, MIRONE a développé une théorie de l'effet des solvants sur les intensités qui tient compte en outre des variations de la polarisabilité moléculaire du soluté pendant la vibration (101). Il obtient la relation suivante :

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{1}{n_s} \left(\frac{n^2 + 2}{\frac{n^2}{n_s} + 2} \right)^2 \left[1 + \frac{2(n^2 - 1)^2}{9n^2} \frac{\mu}{\alpha} \frac{\partial\alpha/\partial Q}{\partial\mu/\partial Q} \right] \qquad \text{(III-2-7)}$$

Dans cette expression α et μ sont respectivement la polarisabilité et le moment électrique permanent de la molécule de soluté isolée, Q la coordonnée normale de vibration, et n_s l'indice de réfraction du soluté.

II) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rassemblé dans le tableau XIII les valeurs des intensités vraies des vibrations ν_{11} du benzène et de la pyridine, ν_{19} du thiophène, du furanne et du N-méthylpyrrole dissous dans une série de solvants de polarités variées. Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues par COLE et MICHELL pour le benzène (18) et BAZHULIN et CHEKUNOV pour la pyridine (19) : on constate pour les solvants communs un excellent accord avec nos mesures.

TABLEAU XIII

INTENSITES VRAIES EN $CM^2 S^{-1}$ MOLECULE^{-1} 10^7 DES VIBRATIONS γ(C-H) ν_{11} DES MOLECULES DE BENZENE ET DE PYRIDINE, ν_{19} DES MOLECULES DE THIOPHENE, FURANNE et N-METHYLPYRROLE, DISSOUTES DANS DIVERS SOLVANTS.

solvant / soluté	sulfure de carbone	triéthylamine	oxyde diéthylique	acétone	acétonitrile	N,N-diméthyl acétamide	N,N-diméthyl formamide	diméthyl-sulfoxyde
benzène	5,6 (5,7)	7,6	6,9 (6,6)	7,3 (7,6)	7,1 (7,3)	8,2	—	—
pyridine	4,4	3,8	4 (3,5)	3,8 (3,1)	3,6	4,5	—	—
thiophène	9,1	—	9	8,8	7,9	—	9,8	10,5
furanne	8,7	—	8	7,9	6,5	—	8,8	9,8
N-méthylpyrrole	8,4	—	8	8	7,5	—	8,7	9,5

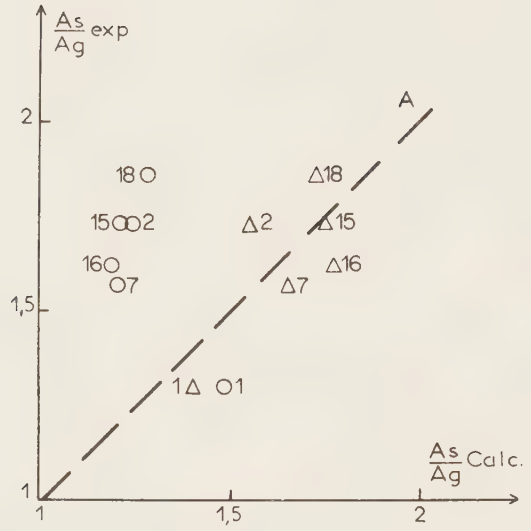
L'examen du tableau XIII montre que, quel que soit le soluté, le changement de solvant affecte peu l'intensité des vibrations γ(C-H). On note de plus un comportement semblable de tous les hétérocycles, différent de celui du benzène. Pour ce dernier composé, on constate en effet que tous les solvants polaires provoquent par rapport au sulfure de carbone une augmentation d'intensité. Par contre, pour les hétérocycles, seules les intensités mesurées dans les amides et le diméthylsulfoxyde sont plus grandes que celles mesurées dans le sulfure de carbone. Ces observations rejoignent celles faites pour les vibrations de déformation hors du plan de groupements A-H engagés dans des liaisons hydrogène (14)(67)(68).

Considérons les valeurs des intensités vraies des vibrations γ(C-H)obtenues pour les différents solutés dissous dans le sulfure de carbone (tableau XIII) ; ces intensités se classent dans l'ordre suivant :

A(thiophène) > A(furanne) > A(N-méthylpyrrole) > A(benzène) > A(pyridine)

On a vu que l'intensité absolue A d'une bande d'absorption est reliée à la variation du moment dipolaire de liaison par l'équation (III-2-3). En l'absence de toute perturbation (cas de la solution dans le sulfure de carbone) cette intensité, reliée à la charge portée par les atomes d'hydrogènes des groupements C-H, est un paramètre caractéristique du soluté. L'ordre trouvé traduit une diminution de la charge positive localisée sur les atomes d'hydrogènes, du thiophène à la pyridine. Cette constatation est en parfait accord avec les résultats de la première partie de ce travail ; on a en effet observé le même ordre de variation pour les pentes des droites H.B.W. (figure 8) caractérisant la "force" de l'interaction soluté-solvant.

Pour tester les relations proposées précédemment entre les intensités correspondant à la solution et au gaz, il nous suffit, puisque les hétérocycles étudiés ici ont un comportement identique mais différent de celui du benzène, de connaître les valeurs d'intensités mesurées en phase gazeuse pour le benzène et l'un seulement des molécules hétérocycliques. Ces valeurs d'intensités sont assez rares dans la littérature, du fait des difficultés rencontrées dans les mesures. Cependant SPEDDING



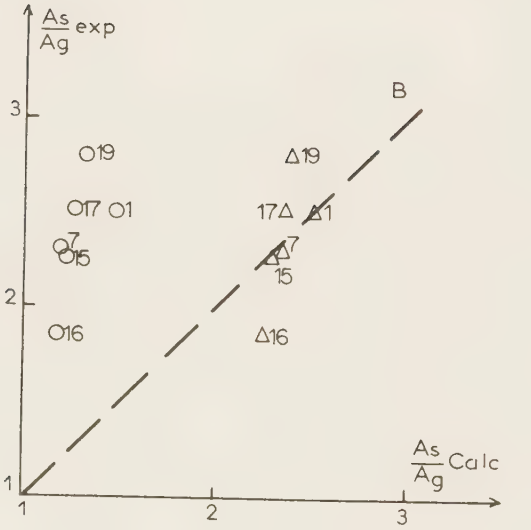


Fig.35 - Valeurs expérimentales des rapports $\frac{As}{Ag}$ pour le benzène (A) et le furanne (B) en fonction des $\frac{As}{Ag}$ valeurs calculées à l'aide de la relation (III-2-2) (O) et de la relation (III-2-6) (Δ).
La numérotation des solvants est celle du tableau II.

et WHIFFEN ont déterminé l'intensité à l'état gazeux de la vibration ν_{11} du benzène et trouvé une valeur égale à 4,39 $cm^2 s^{-1} molécule^{-1}$ (106). SVERDLOV et collaborateurs ont quant à eux mesuré l'intensité à l'état gazeux de la vibration ν_{19} du furanne : A = 3,5 $cm^2 s^{-1} molécule^{-1}$ (107).

Sur la figure 35 nous avons porté pour les molécules de benzène (fig. 35-A) et de furanne (fig. 35-B), les valeurs expérimentales des rapports A_s/A_g correspondant aux différents solvants en fonction de celles calculées à l'aide des relations (III-2-2) et (III-2-6). Dans ce dernier cas, les coefficients C_ε et C_n ont été évalués par la méthode des moindres carrés. On constate que les points figuratifs correspondant à la relation(III-2-2)s'écartent nettement de la première bissectrice tandis que ceux relatifs à la relation (III-2-6) se situent au voisinage de cette dernière, sans que l'accord entre valeurs calculées et expérimentales puisse cependant être jugé satisfaisant. Nos résultats confirment et étendent ceux obtenus précédemment par COLE et MICHELL pour le benzène dissous dans une gamme de solvants moins variée (18).

Les relations du type de la relation (III-2-2) ne tiennent pas compte de la molécule de soluté et prévoient des variations d'intensité identiques pour toutes les vibrations fondamentales de cette molécule. L'application de la relation de BUCKINGHAM conduit à une amélioration des résultats, puisque cette fois-ci les paramètres C_ε et C_n tiennent compte du soluté. Pour les molécules considérées ici, l'équation (III-2-7) proposée par MIRONE, se réduit au premier membre. En effet, le moment dipolaire de la molécule de benzène est nul et la vibration étudiée n'est pas active en spectroscopie Raman : le deuxième terme entre crochets de la relation (III-2-7) est donc nul. A l'inverse les molécules hétérocycliques possèdent un moment dipolaire ; cependant la bande γ(C-H) de type B_2 étudiée, bien que théoriquement active en Raman, n'apparait que très faiblement : on peut donc admettre que le second terme entre crochets de la relation (III-2-7) où intervient la quantité $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ est négligeable. On se ramène donc au type d'équation proposé par PERSON ou MALLARD et STRALEY (98)(99). Nous avons vérifié que la relation (III-2-7) ainsi simplifiée ne conduisait pas à de meilleurs résultats que ceux obtenus à l'aide de la relation (III-2-2).

Nous avons cherché à établir des relations empiriques du type

$$A_s/A_g = f\ (\varepsilon,\ n^2) + f\ (\nu - \nu_o)$$

qui tenteraient de rendre compte à la fois de l'effet diélectrique global (1er terme) et de l'effet d'interaction spécifique observé (2ème terme). Aucune relation de ce type n'a conduit à une quelconque amélioration par rapport aux expressions précédentes.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INTENSITE DU MASSIF D'ABSORPTION DES VIBRATIONS DE VALENCE ν(C-H) DES MOLECULES DE THIOPHENE ET DE FURANNE DISSOUTES DANS DIVERS SOLVANTS.

I) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons enregistré le spectre du massif d'absorption ν(C-H) des molécules de thiophène et de furanne dissoutes dans le sulfure de carbone, l'oxyde diéthylique, le N,N-diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Nous nous sommes limités à ces deux solutés et ces quatre solvants par suite des absorptions propres des divers composés. Sur les figures 35 et 36 sont représentés les massifs d'absorption ν(C-H) des molécules de thiophène et de furanne dissoutes dans les quatre solvants étudiés (conditions expérimentales, appendice III) La forme du massif d'absorption ne permettant pas des mesures précises d'intensité , pour chaque solution nous avons mesuré l'aire située sous la courbe absorbance = f (ν) entre 3020 et 3180 cm^{-1} pour le thiophène et de 3060 à 3220 cm^{-1} pour le furanne. L'intensité mesurée est exprimée en $cm^2\ s^{-1}$ $molécule^{-1}$. Les valeurs des intensités ainsi déterminées sont rassemblées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

INTENSITES EN $CM^2 S^{-1} MOLECULE^{-1}$ 10^7 DU MASSIF ν(C-H)
DES MOLECULES DE THIOPHENE ET DE FURANNE DISSOUTES DANS DIVERS SOLVANTS.

solvant / soluté	sulfure de carbone	oxyde diéthylique	N,N-diméthyl formamide	diméthyl sulfoxyde
thiophène	0,60	1,10	1,75	2,20
furanne	0,42	0,80	1,76	2,30

II) DISCUSSION §

Le spectre 1 de la figure 36 représente le massif d'absorption ν(C-H) du thiophène dissous dans le sulfure de carbone. On attend dans cette région deux modes de vibration de type A_1 et deux modes de vibration de type B_1. L'étude par spectroscopie infrarouge de la molécule de thiophène à l'état gazeux et à l'état liquide a été faite par RICO et collaborateurs (31) ; à partir de ce travail nous avons attribué pour la solution l'absorption centrée à 3110 cm^{-1} à la vibration en phase ν_1 de type A_1, l'épaule située à 3082,5 cm^{-1} à la vibration ν_2 également de type A_1 ; la bande centrée à 3074 cm^{-1} correspond alors à la vibration ν_{12} ou ν_{13} de type B_1.

On constate sur la figure 36, lorsque l'on passe du sulfure de carbone aux solvants "basiques", une exaltation du massif d'absorption ν(C-H) croissante dans l'ordre : sulfure de carbone, oxyde diéthylique, N,N-diméthylformamide, diméthylsulfoxyde. L'évolution des spectres suggère d'attribuer l'essentiel de cette exaltation à l'absorption centré

§ Tous les modes normaux considérés dans ce travail sont schématisés sur la figure 3, appendice I, page 124.

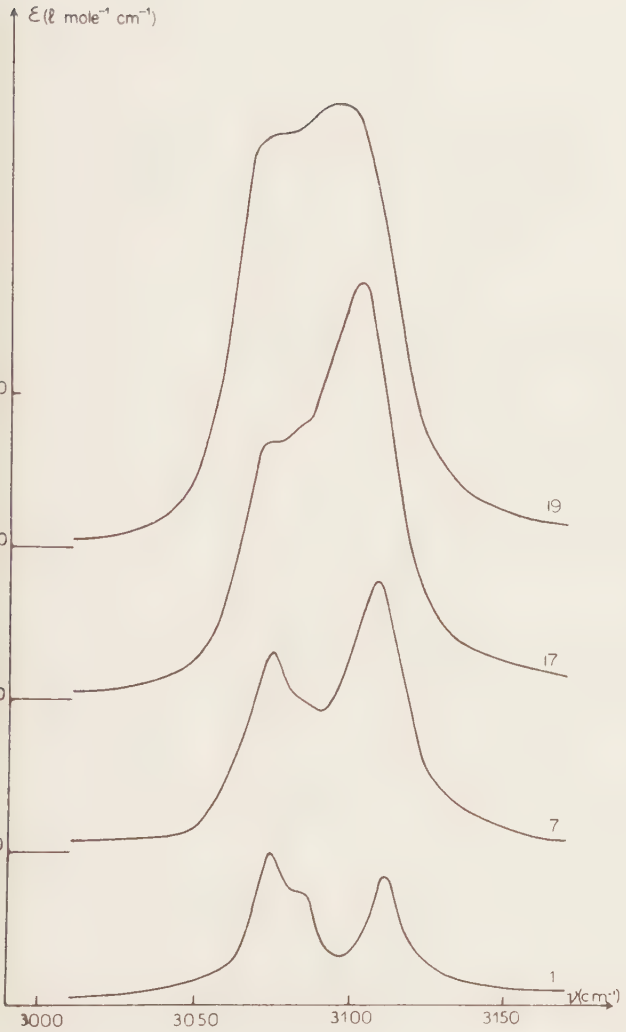


Fig.36 - Allure du massif d'absorption ν(C-H) de la molécule de thiophène dissoute dans divers solvants (la numérotation des solvants est celle du tableau II). Epaisseur de cuve : 94 μ , concentration : 1 mole l^{-1}.

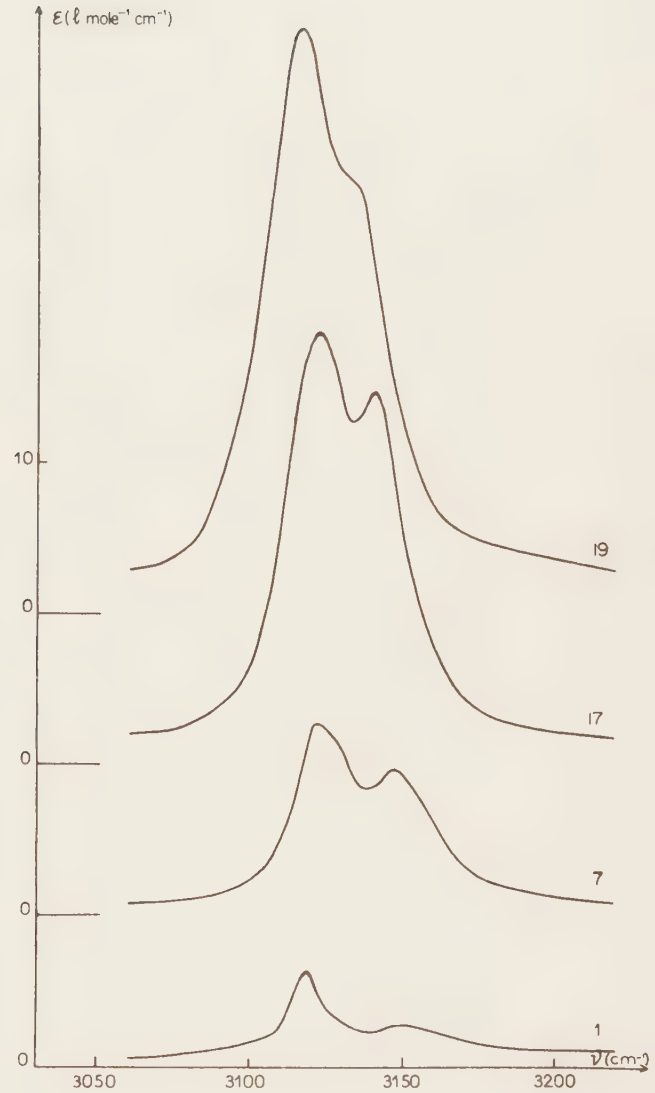


Fig.37 - Allure du massif d'absorption ν(C-H) de la molécule de furanne dissoute dans divers solvants (la numérotation des solvants est celle du tableau II). Epaisseur de cuve : 94 μ, concentration : 1 mole l^{-1}.

à 3110 cm^{-1}, c'est-à-dire à la vibration ν_1. On constate par ailleurs un déplacement vers les basses fréquences du maximum d'absorption correspondant à cette vibration ν_{11} et atteignant 7,5 cm^{-1} pour le N,N-diméthylformamide, et 10 cm^{-1} pour le diméthylsulfoxyde. L'absorption située à 3074 cm^{-1} n'est quant à elle pas déplacée lors du changement de solvant.

Le spectre I de la figure 37 représente le massif d'absorption ν(C-H) du furanne dissous dans le sulfure de carbone. On observe ici une absorption principale centrée à 3122 cm^{-1} et une seconde nettement moins intense située à 3150 cm^{-1} ; on constate de plus la présence de deux légères épaules, l'une située vers 3000 cm^{-1}, l'autre vers 3130 cm^{-1}. Nous avons ici également attribué ces absorptions à partir d'un récent travail de RICO et collaborateurs (32). Les deux bandes centrées à 3122 et 3150 cm^{-1}, de type B_1, correspondent respectivement aux modes ν_{13} et ν_{12} ; ces deux absorptions présentent en effet un contour de type B à l'état gazeux. Toutefois sur le spectre Raman du furanne enregistré à l'état liquide, RICO observe une forte bande polarisée située à 3154 cm^{-1}, attribuée à la vibration ν_1 de type A_1. Sur le spectre de la solution, on trouverait donc confondues dans le massif centré à 3150 cm^{-1} les absorptions correspondant aux vibrations ν_{12} et ν_1. Enfin l'épaulement située vers 3130 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_2, de type A_1.

Sur la figure 37 on constate une exaltation de l'intensité apparente du massif ν(C-H) avec le solvant dans l'ordre suivant : sulfure de carbone, oxyde diéthylique, N,N-diméthylformamide et diméthylsulfoxyde. De plus la fréquence de l'absorption centrée à 3122 cm^{-1} (ν_{13}) ne varie pas avec le solvant contrairement à celle centrée à 3150 cm^{-1} (ν_1 et ν_{12}) pour la solution dans le sulfure de carbone: pour cette dernière absorption, on observe en effet un déplacement atteignant 15 cm^{-1} pour le diméthylsulfoxyde. Par analogie avec le thiophène, nous attribuons l'essentiel de l'exaltation en intensité à la vibration en phase ν_1 correspondant à l'absorption située à 3150 cm^{-1}. Notons en outre que l'augmentation de l'intensité ν(C-H) est ici légèrement supérieure à celle

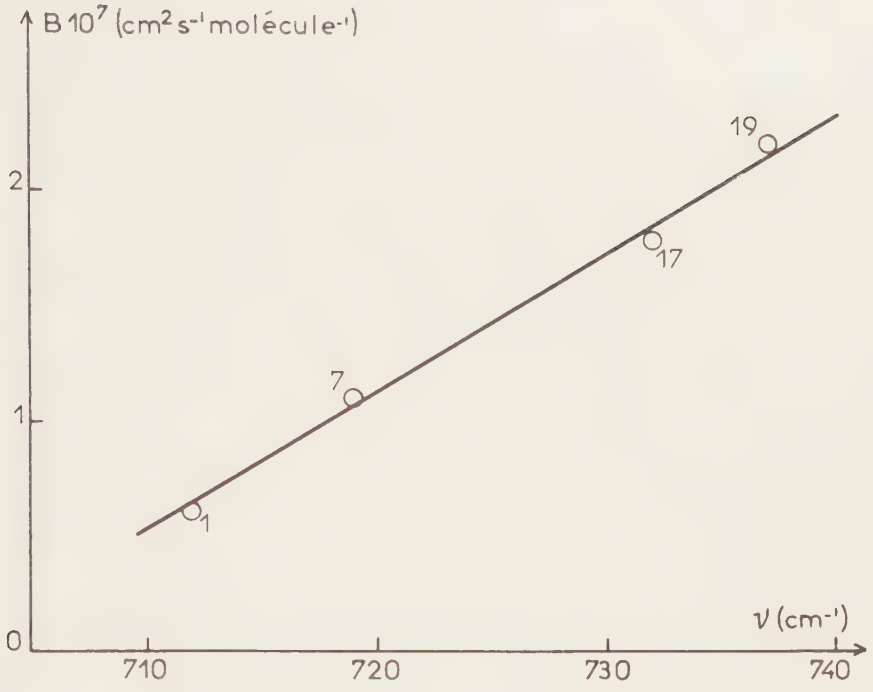


Fig.38 - Comparaison de l'intensité du massif d'absorption ν(C-H) avec la fréquence de la vibration ν_{19} du thiophène (la numérotation des solvants est celle du tableau II).

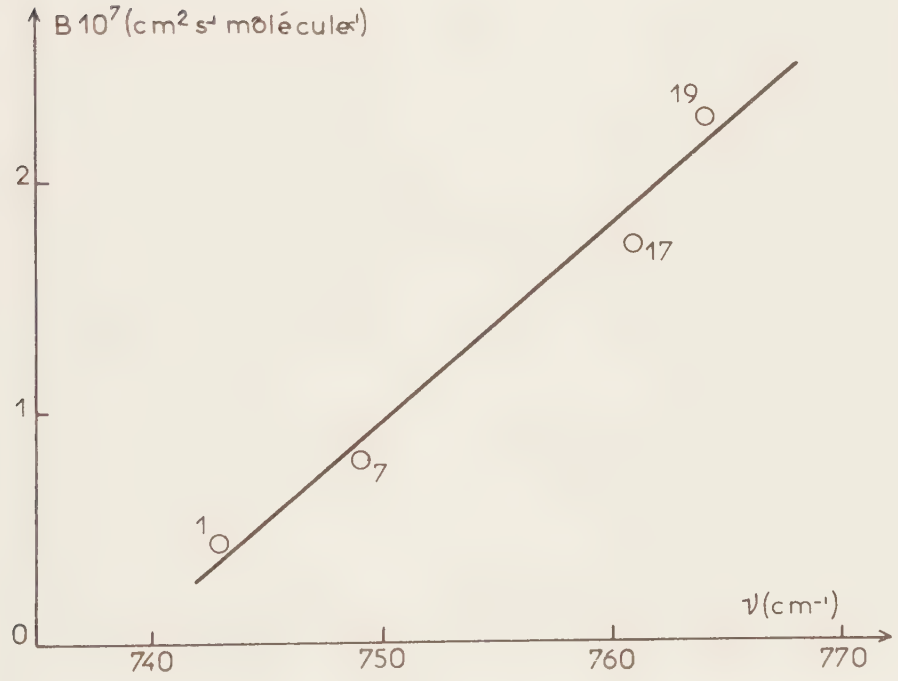


Fig.39 - Comparaison de l'intensité du massif d'absorption ν(C-H) avec la fréquence de la vibration ν_{19} du furanne (la numérotation des solvants est celle du tableau II).

observée dans le cas du thiophène : en effet pour ce dernier composé, l'intensité du massif étudié est quadruplée lors du passage du sulfure de carbone au diméthylsulfoxyde alors qu'elle est quintuplée pour le furanne dans les mêmes conditions. IOGANSEN et KURKCHI avaient observé des variations d'intensité du même ordre de grandeur pour la vibration de valence ν(C-H), ν_3, de la molécule d'acétylène dissoute dans divers solvants : par exemple, le passage du sulfure de carbone à l'hexaméthylphosphorotriamide quadruple l'intensité apparente de cette vibration (14).

Par ailleurs, DEVAURE a noté l'existence d'une relation sensiblement linéaire entre l'intensité de la vibration de valence ν_1 du deutériochloroforme et la fréquence de déformation ν_4 de cette même molécule, lorsqu'elle est dissoute dans une série de solvants de polarités variées (6). De leur côté IOGANSEN et KURKCHI ont également observé pour divers solvants une relation linéaire entre l'intensité de la vibration ν_3 et la fréquence de la vibration ν_5 de l'acétylène (14). Sur les figures 38 et 39 nous avons représenté les valeurs de l'intensité du massif d'absorption ν(C-H) du thiophène et du furanne en fonction des valeurs des fréquences γ(C-H), ν_{19} de ces deux composés, pour les quatre solvants utilisés ici. Comme DEVAURE, IOGANSEN et KURKCHI, nous constatons qu'il existe une relation linéaire entre ces deux grandeurs expérimentales.

Un modèle a été proposé par THOMPSON et PIMENTEL (1) (103) afin d'expliquer les variations importantes d'intensités observées pour des vibrations de valence ν(X-H) de nombreuses molécules engagées dans des ponts d'hydrogène. En particulier il a été appliqué par DEVAURE, à la molécule de deutériochloroforme (6) et par IOGANSEN et KURKCHI à celle d'acétylène (14).

Soit le système à deux dimensions représenté sur la figure 40 ; on peut écrire le moment dipolaire de la molécule de soluté sous la forme :

$$\mu = \mu_o + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_o r + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_o \theta + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_o r^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2}\right)_o \theta^2 + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r \partial \theta}\right)_o r\theta$$

où r et θ représentent les coordonnées de déplacement.

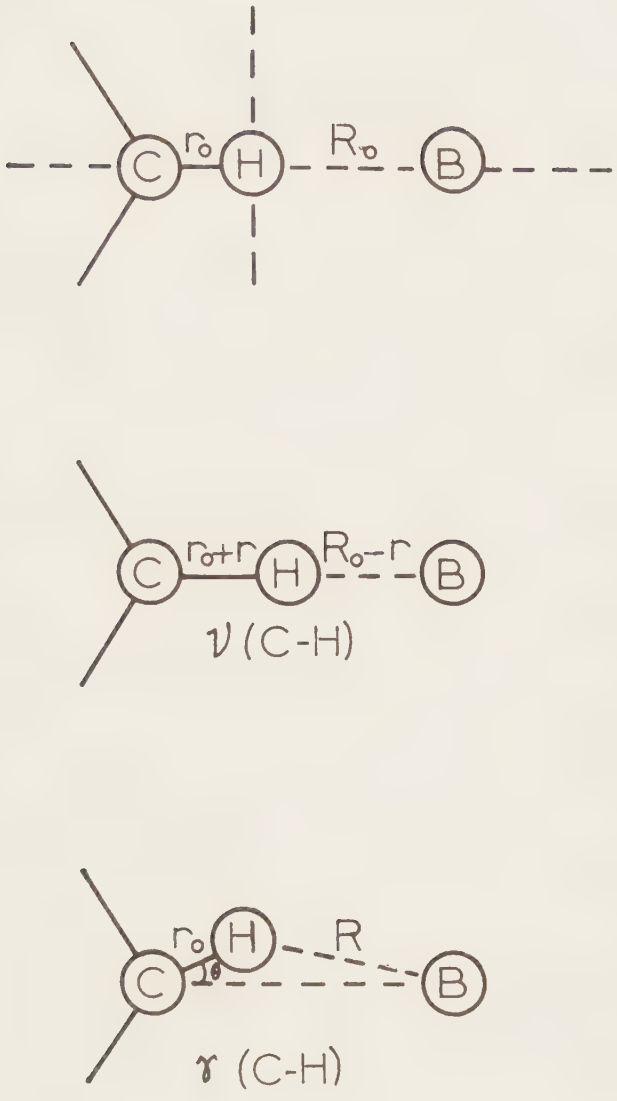


Fig. 40 - Modèle de PIMENTEL.

En se plaçant dans le cas de l'harmonicité électrique, la relation précédente devient :

$$\mu = \mu_o + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_o r + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right) \theta$$

Par ailleurs, pour les vibrations fondamentales considérées ici, le moment de transition $\langle \Psi_{v'} | \mu | \Psi_v \rangle$ entre l'état v(0,0) et l'état v'(1,0) peut s'écrire, pour la vibration d'élongation :

$$\langle \Psi_{v'} | \mu | \Psi_v \rangle = \int \Psi^*_{v'} \mu_o \Psi_v \, dr + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_o \int \Psi^*_{v'} \, r \Psi_v \, dr$$

et celui entre l'état v(0,0) et l'état v"(0,1) pour la vibration de déformation hors du plan :

$$\langle \Psi_{v''} | \mu | \Psi_v \rangle = \int \Psi^*_{v''} \mu_o \Psi_v d\theta + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_o \int \Psi^*_{v''} \theta \Psi_v \, d\theta$$

Par suite de l'orthonormalité des fonctions Ψ_v, les deux équations précédentes s'écrivent :

$$\langle \Psi_{v'} | \mu | \Psi_v \rangle = \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_o \langle \Psi_{v'} | r | \Psi_v \rangle$$

$$\langle \Psi_{v''} | \mu | \Psi_v \rangle = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_o \langle \Psi_{v''} | \theta | \Psi_v \rangle$$

Le moment dipolaire de transition étant lié à l'intensité A de la vibration correspondante par l'expression (III-2-3), on obtient les deux relations :

$$A_{v'v} = K\nu_{v'v} (N_{v'} - N_v) \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_o^2$$

$$A_{v''v} = K\nu_{v''v} (N_{v''} - N_v) \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)^2$$

où K est une constante, $\nu_{v'v}$ la fréquence d'élongation CH ν_1, et $\nu_{v''v}$ la fréquence de déformation γ(C-H) notée ν_{19}. Ainsi donc, l'intensité de la vibration ν_{19} est liée à la variation de charge suivant un axe perpendiculaire à la direction C-H tandis que celle de la vibration ν_1 est liée à la variation de charge suivant la liaison CH.

Pour les molécules de thiophène ou du furanne en solution, nous avons attribué l'augmentation notable de l'intensité du massif ν(C-H) à l'absorption de la vibration ν_1 ; par ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avions constaté que l'intensité de la vibration de déformation hors du plan ν_{19} n'était quasiment pas affectée par le changement de solvant. L'interaction spécifique mise en évidence dans ce travail s'accompagnerait donc selon nous, d'une variation de charge le long de l'axe de l'interaction très supérieure à celle se produisant selon une direction perpendiculaire.

Ainsi que le suggère PIMENTEL, ce phénomène peut être attribué à la polarisation des électrons de la "base" intervenant dans l'interaction :

Le groupement C-H induit un dipole μ_i dans la paire libre d'électrons très polarisable du solvant polaire. On peut alors écrire pour les deux vibrations envisagées :

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} = \frac{\partial \mu_o}{\partial r} + \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial \mu}{\partial \theta} = \frac{\partial \mu_o}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta}$$

Le moment dipolaire de l'interaction C-H ... B se met alors sous la forme :

$$\mu' = \mu + f\ (R)$$

μ' est le moment dipolaire après la formation de l'interaction spécifique et μ le moment dipolaire avant. f(R) est un terme ne dépendant que de la distance entre l'atome d'hydrogène engagé dans l'interaction et le doublet d'électrons de la "base". L'exaltation de l'intensité de la vibration de valence s'explique donc par la mobilité de la charge suivant la direction C-H ... B caractérisée par le terme $\left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)_o$

On constate donc que le modèle de PIMENTEL permet d'expliquer qualitativement l'exaltation d'intensité du massif ν(C-H) des molécules de thiophène et de furanne lorsqu'on les dissout dans des solvants de "basicité" croissante. Ce modèle permet aussi de comprendre le peu de sensibilité à l'effet de solvant de l'intensité des vibrations de déformation hors du plan γ(C-H) des molécules étudiées. Il implique de plus une exaltation de l'intensité de l'harmonique 2 ν_{19} ; il ne nous a pas été possible d'étendre notre étude à cette vibration située dans la région de 1500 cm^{-1}, soluté et solvants présentant de très nombreuses absorptions.

Cette étude du massif ν(C-H) nous permet de préciser la nature de l'interaction spécifique étudiée ici. L'importance de la contribution électrostatique a été mise en évidence dans la première partie du présent travail ; l'étude présentée dans ce chapitre montre que la contribution due à la mobilité des charges dans la direction de l'interaction, n'est pas négligeable (terme en f (R)). Or, on sait que les deux contributions les plus importantes lors de la formation d'une liaison hydrogène sont l'interaction électrostatique et l'effet de délocalisation (71)(108)(109)(110)(111). On a montré par ailleurs que la plupart des phénomènes observés lors de la formation des liaisons hydrogène peuvent s'expliquer correctement par la prédominance de la deuxième contribution ; en effet, la première

ne peut, seule, expliquer les déplacements de fréquence observés. Or, on constate dans le cas présent, que seul le modèle électrostatique localisé rend compte des déplacements des fréquences γ(C-H)observés tandis que les variations d'intensité du massif ν(C-H) s'expliquent bien à l'aide du modèle de PIMENTEL.

L'interaction spécifique mise en évidence et étudiée dans le présent travail nous parait donc être une liaison hydrogène faible où le rôle de la contribution électrostatique serait bien plus important que dans des systèmes à liaison hydrogène caractérisée couramment étudiés.

CONCLUSION

Les mesures d'intensités vraies des vibrations de déformation hors du plan γ(C-H) des molécules de benzène, pyridine, thiophène, furanne et N-méthylpyrrole ont montré que ce paramètre est peu sensible à l'effet de solvant. L'application aux molécules de benzène et de furanne des diverses théories proposées pour expliquer les variations d'intensité de cette bande d'absorption sous l'influence des solvants montre que ces théories ne sont pas satisfaisantes. Nos résultats confirment et étendent ceux déjà obtenus par COLE et MICHELL dans le seul cas du benzène (17).

L'étude en fonction du solvant du massif d'absorption ν(C-H) du thiophène et du furanne s'est avérée extrêmement intéressante. L'exaltation d'intensité sous l'influence des solvants s'explique très bien à l'aide du modèle proposé par THOMPSON et PIMENTEL pour interprêter des phénomènes identiques rencontrés lors de la formation de liaisons par ponts d'hydrogène. Ce modèle permet par ailleurs de comprendre l'effet des solvants sur l'intensité des vibrations γ(C-H).

Nous sommes donc amenés à considérer que l'interaction spécifique étudiée ici serait une liaison hydrogène faible où l'importance de la contribution électrostatique serait supérieure à celle existant dans les liaisons hydrogène habituellement étudiées.

QUATRIEME PARTIE

COMPARAISONS ENTRE NOS RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CEUX DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

COMPARAISONS ENTRE NOS RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CEUX DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

I) INTRODUCTION

Les difficultés de comparaison entre les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et ceux de la résonance magnétique nucléaire proviennent de la nature différente des phénomènes étudiés par ces deux méthodes.

La spectroscopie infrarouge permet généralement de distinguer les deux entités molécule libre et molécule associée du fait de l'existence de "bandes libres" et de "bandes associées" distinctes. En résonance magnétique nucléaire, les fréquences utilisées sont telles (60 à 100 MHz en général pour un proton) que, par exemple, lors de la "complexation" d'une molécule dans l'équilibre :

$$A + B \rightleftharpoons A \ldots B \qquad (IV-1)$$

le déplacement chimique observé est une moyenne pondérée des déplacements

chimiques caractéristiques du soluté à l'état libre et à l'état complexé. La constante d'écran "apparente" d'un proton du soluté A est alors donnée par la formule très générale (112) :

$$\bar{\sigma} = \frac{[A]\sigma_m + \sum_i n_i [A_i]\sigma_i}{[A] + \sum_i n_i [A_i]} = \frac{[A]\sigma_m + \sum_i n_i [A_i]\sigma_i}{[A_o]} \qquad \text{(IV-2)}$$

Dans cette expression σ_m est la constante d'écran d'un proton dans une molécule non associée, σ_i la constante d'écran d'un proton engagé dans le complexe ; n_i représente le nombre de molécules A complexées ; $[A_o]$, $[A]$, $[A_i]$ sont respectivement la concentration initiale en soluté, la concentration en soluté libre à l'équilibre, et la concentration en soluté complexé. On démontre alors que pour l'équilibre (IV-1) on peut écrire :

$$\delta(\infty, X) = \frac{K_c}{K_c + 1} \delta_c \qquad \text{(IV-3)}$$

Dans cette expression $\delta(\infty, X)$ représente le déplacement chimique du proton étudié à dilution infinie dans le solvant X, et δ_c celui du proton engagé dans le complexe ; K_c est la constante de complexation relative à l'équilibre (IV-1). Par ailleurs, pour comparer les données de la R.M.N. à celles de l'infrarouge, il convient d'éliminer des premières tout ce qui est d'origine magnétique. De nombreux auteurs ont ainsi tenté de correller les effets observés en spectroscopie infrarouge à ceux observés en résonance magnétique nucléaire (113)(114). MAVEL et MARTIN ont constaté l'existence de relations linéaires entre le terme $\delta(\infty, X)$ et les déplacements de fréquence $\Delta\nu$ observés pour un même soluté dissous dans différents solvants. Du fait de la relation (IV-3), ces auteurs ont rappelé que de telles expressions ne sont valables uniquement qu'à l'intérieur d'une série de composés analogues (bases oxygénées,

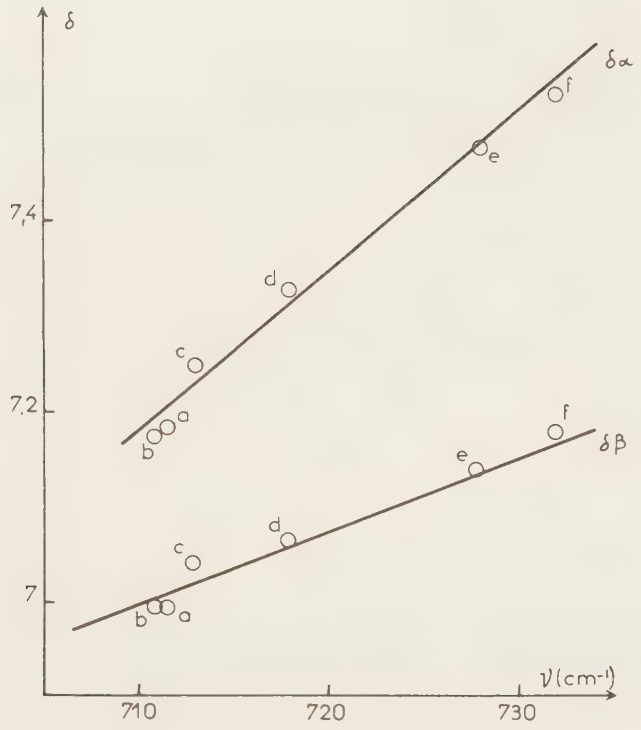


Fig. 41 - Comparaison entre les déplacements chimiques δ(α,X) (protons α et β) et la fréquence ν_{19} du thiophène dissous dans divers solvants.
(a) cyclohexane, (b) hexane, (c) tétrachlorure de carbone, (d) oxyde diéthylique, (e) acétone, (f) N,N-diméthylformamide.

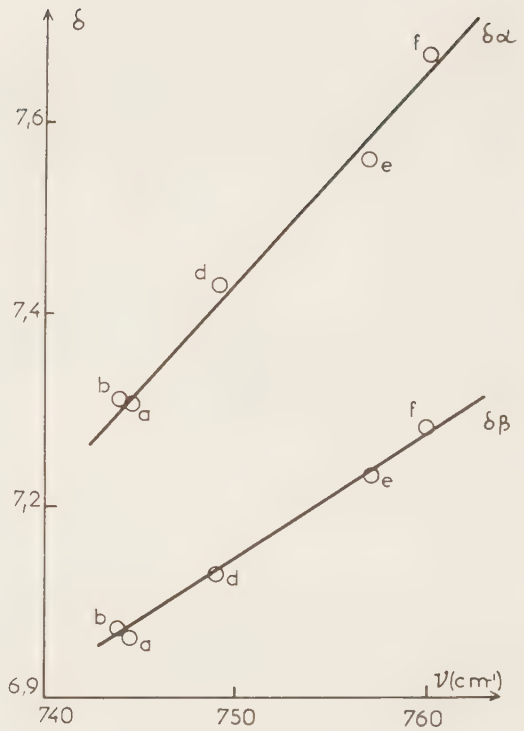


Fig. 42 - Comparaison entre les déplacements chimiques δ(α,X) (protons α et β) et la fréquence ν_{12} du furanne dissous dans divers solvants.
(a) cyclohexane, (b) hexane, (d) oxyde diéthylique, (e) acétone, (f) N,N-diméthylformamide.

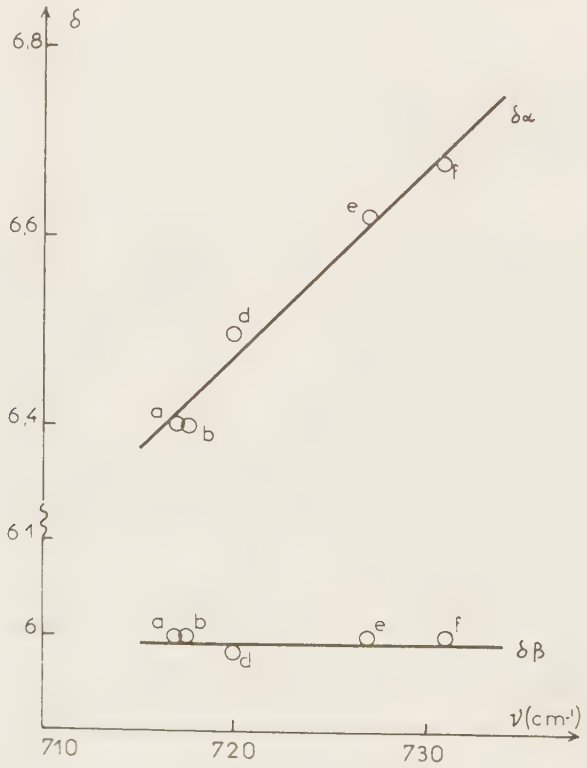


Fig. 43 - Comparaison entre les déplacements chimiques δ(α,X) (protons α et β) et la fréquence ν_{2} du N-méthylpyrrole dissous dans divers solvants.
(a) cyclohexane, (b) hexane, (d) oxyde diéthylique, (e) acétone, (f) N,N-diméthylformamide.

amines ...) pour lesquels les constantes d'association peuvent être considérées comme voisines (115)(116). Par la suite JOUVE, étudiant les effets de solvants sur le groupement C-H de dérivés acétyléniques, a relié le terme $\delta(\infty,X)$ à divers paramètres infrarouge pour des solvants accepteurs très différents les uns des autres (117). Mais, les relations obtenues nous paraissent peu significatives : en effet, comme il a été montré par ailleurs, les composés acétyléniques autres que l'acétylène ne sont que partiellement associés lorsqu'on les dissout dans un solvant accepteur (12)(15) , le terme $\delta(\infty,X)$ dépend alors de la constante d'association K_c.

II) COMPARAISON ET DISCUSSION

Nous avons montré qu'en solution binaire les bandes infrarouges γ(C-H) observées n'étaient pas dissymétriques et qu'il n'existait pratiquement pas de bandes attribuables à des vibrateurs C-H libres. La proportion de molécules libres est donc négligeable et l'expression de la constante d'écran "apparente" (IV-2) devient :

$$\bar{\sigma} = \frac{\Sigma n_i [A_i] \sigma_i}{[A_o]} = \sigma_i$$

Dans ces conditions on peut considérer que le terme R.M.N. $\delta(\infty,X)$ caractérise l'interaction spécifique soluté-solvant.
Nous avons alors tracé les graphes (figures 41,42,43,44,45) représentant le terme $\delta(\infty,X)$ en fonction de la fréquence γ(C-H) correspondante. La valeur de $\delta(\infty,X)$ a été déterminée dans différents solvants en référence interne par rapport au tétraméthylsilane (T.M.S.), pour le thiophène, le furanne, le N-méthylpyrrole, le benzène et la pyridine (118)(119)(120) . On constate sur ces figures, que les points figuratifs des divers solvants se disposent sur des droites [§]. Compte-tenu des résultats de la partie III,

---

§ Nous avons en outre vérifié qu'un changement de référence, du type $H_\alpha - H_\beta$, n'affecte en rien les comparaisons ; cette remarque permet de considérer que, en première approximation, les interactions magnétiques sont éliminées.

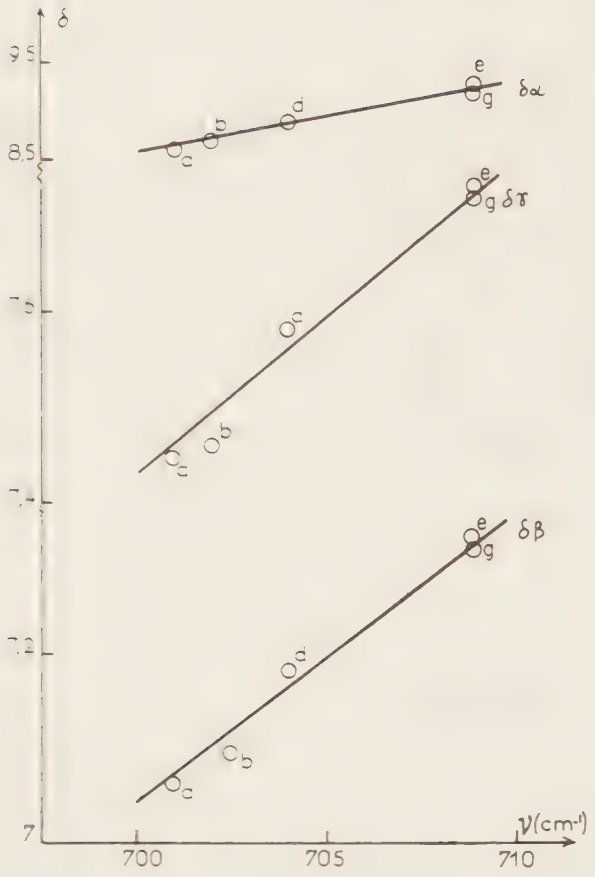


Fig. 44 - Comparaison entre les déplacements chimiques $\delta(\alpha,X)$ (protons α, β et π) et la fréquence ν_{11} de la pyridine dissoute dans divers solvants. (a) cyclohexane, (b) hexane, (d) oxyde diéthylique, (e) acétone, (g) acétonitrile.

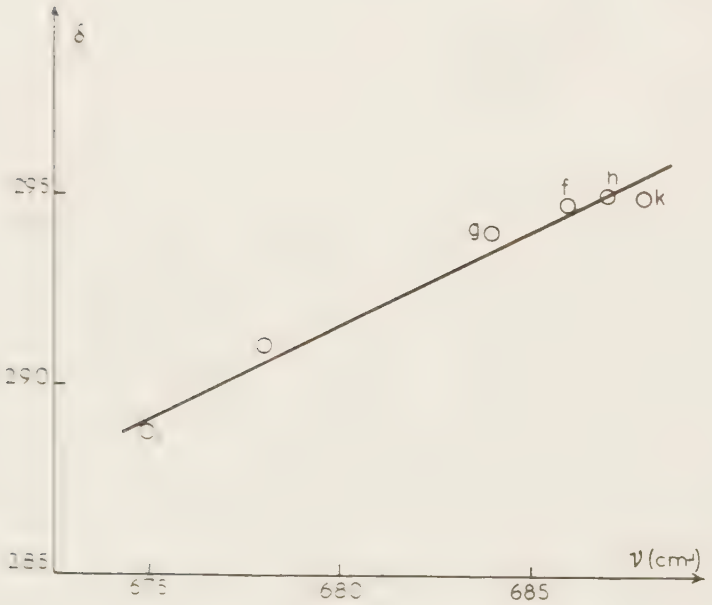


Fig. 45 - Comparaison entre déplacement chimique $\delta(\alpha,X)$ et fréquence ν_{11} du benzène dissous dans divers solvants. (f) N,N-diméthylformamide, (g) acétonitrile, (h) N,N-diméthylacétamide, (i) diméthylsulfure, (j) benzène, (k) diméthylsulfoxyde.

on obtient des graphes identiques en remplaçant les fréquences γ(C-H) par l'intensité du massif ν(C-H) puisqu'on a montré l'existence d'une relation linéaire entre ces deux dernières grandeurs.

Etudiant les déplacements chimiques des protons du cycle de quelques dérivés substitués du benzène dissous dans l'acétone, SCHNEIDER et SCHAEFFER ont interprété les déplacements observés, différents selon qu'il s'agit d'un proton ortho ou d'un proton méta, par la formation de liaisons par pont d'hydrogène entre groupements C-H du soluté et groupement C = O du solvant (121). Ces auteurs ont expliqué de la même manière les déplacements, différents selon qu'il s'agit d'un proton α ou d'un proton β, observés pour les molécules de thiophène, furanne et pyrrole dissous dans l'acétone (122). KANEKAR et collaborateurs et surtout CHALAYE ont, pour ces mêmes solutés, étendu la gamme des solvants étudiés (118)(119). Ces auteurs, tout comme SCHNEIDER et SCHAEFFER, ont constaté que le déplacement chimique du proton en β était moins affecté par l'effet de solvant que celui situé en α. KANEKAR et collaborateurs attribuent ces derniers déplacements concernant le proton en α soit à une interaction faisant intervenir l'hétéroatome, soit à la formation d'une liaison hydrogène. Par ailleurs, CHENON a étudié le comportement des protons du cycle du pyrrole et du N-méthylpyrrole dissous dans l'acétone et le diméthylsulfoxyde ; elle note un fort abaissement du champ de résonance correspondant au proton en α, qui pourrait être l'indice d'une interaction spécifique du solvant avec les protons H_α (112).

Les comparaisons entre les résultats de la R.M.N. et de la spectroscopie infrarouge, représentées par les figures 41,42,43,44,45 , nous permettent d'attribuer les valeurs des déplacements chimiques $\delta(\infty, X)$ observés par divers auteurs à des interactions spécifiques C-H ... B. Ainsi se trouve confirmé et généralisé ce que certains des auteurs précédents avaient entrevus. Il faut cependant noter que JONES et LADD ont étudié les déplacements $\delta(\infty,X)$ pour les protons H_α, H_β et H_γ de la pyridine dissoute dans divers solvants, et expliqué ces déplacements par l'effet du champ réactionnel (120). Nous avons montré dans la première partie de ce travail que la pyridine donnait lieu à des

interactions plus faibles que les autres solutés étudiés ; de plus on sait que, en R.M.N., plus l'interaction spécifique est faible, et plus elle est difficile à distinguer de l'effet diélectrique global ; cette remarque montre qu'il n'y a pas de contradiction entre les conclusions de JONES et LADD et les nôtres, dans la mesure où dans toute interaction, interviennent simultanément effets spécifiques et effets macroscopiques.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude par spectroscopie infrarouge de l'influence des solvants sur les groupements C-H des molécules de benzène, pyridine, thiophène, furanne et N-méthyl-pyrrole.

Etudiant tout d'abord la vibration de déformation en phase hors du plan γ(C-H), nous avons montré que les théories diélectriques globales ne permettaient pas d'expliquer les variations des nombres d'ondes observés, lorsque les molécules considérées étaient dissoutes dans des solvants de polarités variées. Par contre l'étude des diagrammes "H.B.W." met en évidence l'existence d'une interaction spécifique soluté-solvant. L'ordre des variations des fréquences, différent de celui observé habituellement lors de la formation de liaisons hydrogène nous a conduit à utiliser pour l'interprétation quantitative le modèle d'interaction électrostatique localisé proposé par LA LAU. Ce modèle, amélioré par un calcul plus rigoureux de la charge portée par les atomes d'oxygène ou d'azote du solvant, nous a permis de rendre correctement compte des phénomènes observés. Nous avons également étendu avec succès l'application de ce modèle amélioré au cas de la molécule d'éthylène.

Après avoir montré que pour tous les solutés, l'absorption correspondant aux vibrations γ(C-H) étudiées conservait un profil de LORENTZ quel que soit le solvant, nous nous sommes intéressés aux variations de la largeur de ces absorptions avec la basicité du solvant.

Sous l'influence des solvants, les vibrations ν_{11} du benzène et de la pyridine, ν_{19} du thiophène, du furanne et du N-méthylpyrrole ont un comportement semblable. Ce comportement ne diffère en rien de celui observé dans le cas de composés connus pour donner des liaisons hydrogène : l'ordre de classement avec la basicité des solvants et l'importance des variations observées sont en effet analogues. Cependant l'absence de théories générales des effets de solvants sur les largeurs des bandes d'absorptions fait qu'il n'est pas possible à l'heure actuelle d'interpréter les élargissements observés.

L'étude des largeurs des bandes de certaines vibrations de déformation δ(C-H) et γ(C-H) des molécules de benzène, thiophène et furanne, met en évidence l'existence d'une réorientation préférentielle s'effectuant suivant un axe perpendiculaire au plan des molécules. L'effet de la température sur les largeurs des bandes considérées montre que le phénomène est plus important pour la molécule de benzène que pour celles de thiophène et de furanne.

L'intensité des vibrations γ(C-H) ν_{11} et ν_{19} des molécules étudiées ici est peu sensible à l'effet des solvants. Les faibles variations ne s'expliquent pas à l'aide des théories diélectriques établies par divers auteurs.

Nous avons observé une exaltation de l'intensité du massif ν(C-H) des molécules de thiophène et de furanne avec les solvants basiques. Cette exaltation est expliquée à l'aide d'un modèle proposé par THOMPSON et PIMENTEL pour rendre compte de variations analogues observées lors de la formation de liaisons hydrogène. Ce modèle permet de plus de comprendre le peu d'effet des solvants sur l'intensité des vibrations γ(C-H) étudiées. Il nous est possible de conclure que les interactions spécifiques mises en évidence dans ce travail entre groupements C-H des molécules cycliques et groupements accepteurs de protons sont des liaisons hydrogène faibles, dans lesquelles la contribution électrostatique serait plus importante que celle existant dans les liaisons hydrogène habituellement étudiées.

Nous avons de plus mis en évidence l'existence de relations linéaires entre variations de fréquence γ(C-H) et déplacements chimiques $\delta(\infty,X)$ pour une série de solvants accepteurs de protons, montrant ainsi que ces déplacements chimiques résultent essentiellement d'interactions spécifiques soluté - solvant.

APPENDICE I

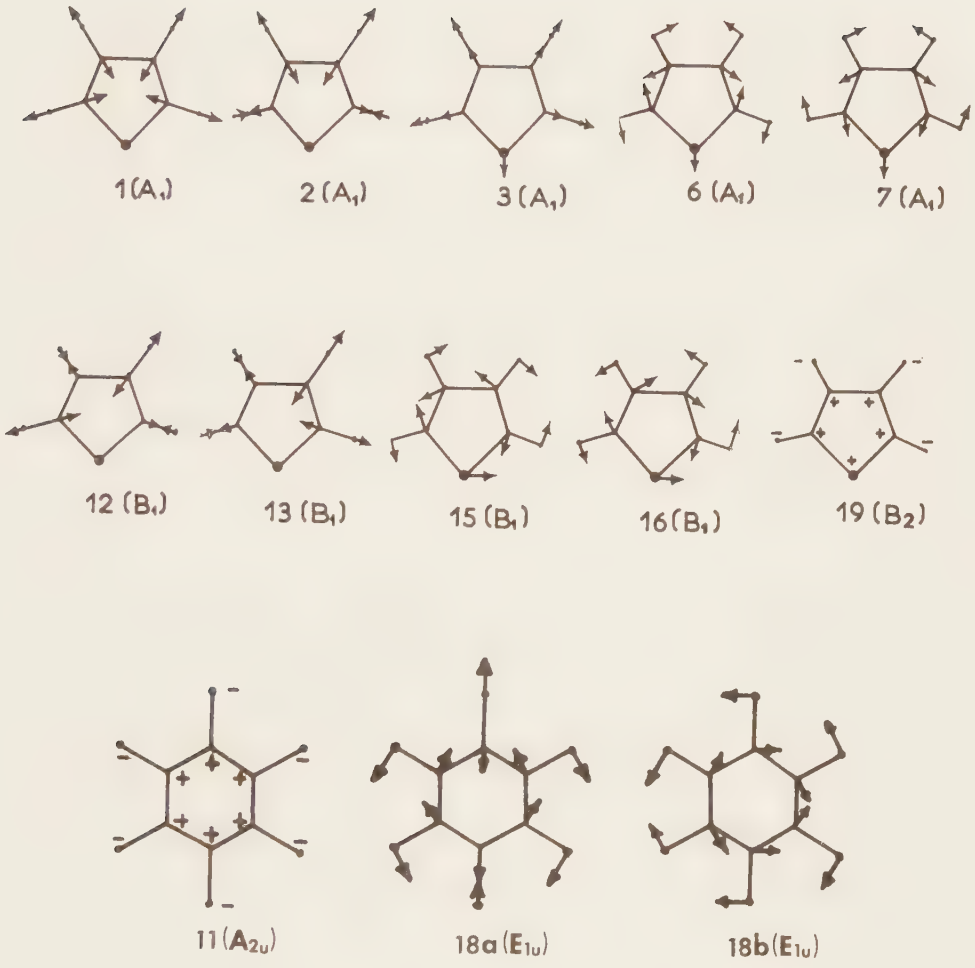


Fig.3 - Représentation des modes normaux de vibration étudiés dans ce travail (51)(61).

APPENDICE II

CALCULS DE LA CHARGE DE SOMMET q (58)

1°) Cas de l'oxyde diéthylique

On sait que pour les éthers oxydes l'angle C-O-C a une valeur voisine de l'angle tétraédrique (107°4 pour l'éther méthylique, 111° pour l'éther éthylique)(59). L'état d'hybridation de l'oxygène est donc l'état sp^3 : la valeur numérique de $F_O(\alpha)$ est obtenue à partir des courbes établies par GIBBS : $F_O(120°) = 1$. La valeur de G(0) est égale à 0,034.

Le moment d'une liaison AB s'écrit :

$$\mu_{AB} = 2e\bar{x}$$

où $\bar{x}$ est la distance du centroïde de charge (-) au milieu de la liaison AB prise comme axe des x ; $\bar{x}$ est ainsi défini par :

$$\bar{x} = \int x \tau^2_{AB} \, d\tau$$

La fonction d'onde Ψ_{AB} est :

$$\Psi_{AB} = a\Psi_A + b\Psi_B$$

Ainsi, le moment d'hybridation $M(O,sp^3)$ prend la forme :

$$M(O,sp^3) = 2e(1 - a^2)F_O(\alpha)G(O) \simeq eF_O(\alpha)G(O)$$

en remplaçant les lettres par leurs valeurs :

$$M(O,sp^3) = 4,8 \times 1 \times 0,634 = 3,2 \text{ ua}$$

ou en debye :

$$M(C,sp^3) = 1,6 \text{ D}$$

Le moment dipolaire de l'éther peut alors s'écrire sous la forme :

$$\mu(Et_2O) = 2\left[\mu(C-H) + \mu''(C-O)\right]\cos. 55° + M(O,sp^3)$$

$$1,25 = 2\left[0,4 + \mu''(C-O)\right]\cos 55° + 1,6 \text{ (en debye)}$$

d'où la charge $q(O)$

$$q(O) = \mu''(C-O)/(1,43 \times 4,8) = - 0,11\ e^-$$

2°) Cas de l'acétone

En évaluant comme précédemment les valeurs de $F(\alpha)$ et $G(O)$, on obtient comme valeur du moment d'hybridation de l'acétone : $M(O,sp^2) = 1,5$ D.

Le moment dipolaire de l'acétone peut s'écrire sous la forme :

$$\mu(Me_2C = O) = \mu(C-H) + \mu''(C = O) + M\ (O,sp^2)$$

$$2,8 = 0,4 + \mu''(C = O) + 1,5 \quad \text{(en debye)}$$

d'où :

$$q(O) = \mu''(C = O)/(1,2 \times 4,8) = 0,15\ e^-$$

3°) Cas de l'acétonitrile

Le moment dipolaire de l'acétonitrile peut s'écrire :

$$\mu(Me\ C{\equiv}N) = \mu(C-H) + \mu''(C{\equiv}N) + M(N,sp)$$

$$3,5 = 0,4 + \mu''(C{\equiv}N) + 1,8 \quad \text{(en debye)}$$

$$q(N) = \mu''(C{\equiv}N)/(1,16 \times 4,8) = 0,23\ e^-$$

4°) Cas de la triéthylamine

$$\mu(Et_3N) = \mu(C\text{-}H) + \mu''(C\text{-}N) + M(N,sp^3)$$

$$0,7 = 0,4 + \mu''(C\text{-}N) + 1,7 \quad \text{(en debye)}$$

$$q(N) = (C\text{-}N)/(1,47 \times 4,8) = -\ 0,20\ e^-$$

5°) Cas de la pyridine

Il faut faire intervenir dans le calcul le moment mésomère, ce moment calculé par comparaison avec d'autres molécules a pour valeur $\mu_m = 1,3$ D (123) ; on trouve alors que $M(N,sp^2) \sim M(N,sp^3)$, la longueur du moment mésomère étant de 1,4 Å (123).
On peut alors écrire :

$$q(N) = q(N, \text{ pour } Et_3N) + 1,3/(1,4 \times 4,8) = 0,0\ e^-$$

6°) Cas des amides

On peut considérer que le moment dipolaire du N,N-diméthylformamide, $(CH_3)_2NCHO$, est égal à celui de l'acétaldéhyde (124). L'hybridation de l'atome d'oxygène étant sp^2, on peut écrire le moment dipolaire de l'acétaldéhyde sous la forme :

$$\mu(CH_3CHO) = \mu(C-H) + \mu''(C=O) + M\ (O, sp^2)$$

$$2,7 = 0,4 + \mu''(C=O) + 1,5 \quad \text{(en debye)}$$

$$q(O) = \mu''(C=O)/(1,21 \times 4,8) = 0,14\ e^-$$

Pour calculer la charge totale de l'oxygène du N,N-diméthylformamide il faut ici aussi tenir compte du moment mésomère. La valeur du moment dipolaire du diméthylformamide est de 1,3 D (124) ; la longueur du moment mésomère calculée à partir des données géométriques de la molécule est de 2,2 Å.
On a alors :

$$q(O) = 0,14\ e^- + 1,3/(2,2 \times 4,8) = 0,26\ e^-$$

Sachant que le moment mésomère du N,N-diméthylacétamide est de 1,2 D (124)(125), on pourra écrire également :

$$q(O) = q(O, \text{ dans } Me_2C = O) + 1,2/(2,2\ \text{Å} \times 4,8) = 0,26\ e^-$$

7°) Cas du diméthylsulfoxyde

Pour obtenir la valeur de la charge de sommet q du diméthylsulfoxyde nous avons opéré de la façon suivante :

On peut considérer que le soufre est tétraédrique dans les molécules de diméthylsulfure (126) et de diméthylsulfoxyde (127), par suite :

$$\vec{\mu}(Me_2SO) = \vec{\mu}(Me_2S) + \vec{V}$$

où $$\vec{V} = \vec{\mu}(S{=}O) - \frac{\vec{M(S)}}{2}$$

et $$\mu(Me_2S) = 2\left[\mu(CH) + \mu''(C{-}S)\right] \cos 55° + M\,(S, sp^3)$$

Les données géométriques de la molécule permettent de calculer V = 2,75 D. Par ailleurs, les moments dipolaires des molécules de diméthylsulfure et de diméthylsulfoxyde étant respectivement de 1,6 D et 3,9 D, on peut écrire :

$$\mu(S{=}O) = V + M(S)/2 \cos 55° = 2,75 + 2,4 = 5,15 \text{ D}$$

De plus si par analogie avec C=O, on suppose l'oxygène du diméthylsulfoxyde hybridé sp^2, on en déduit :

$$\mu''(S{=}O) = \mu''(S{=}O) - M(O, sp^2) = 3,65 \text{ D}$$

d'où :

$$q(O) = 0,50\ e^-$$

APPENDICE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Composés :

- Le benzène, la pyridine, le thiophène, le furanne, le N-méthylpyrrole et le cyclopentadiène, produits commerciaux de la qualité "pour analyses", ont été utilisés immédiatement après distillation sur colonne "Normag" à bande tournante, de un mètre de longueur utile. L'absence de bicyclopentadiène dans le cyclopentadiène distillé a été vérifiée par spectroscopie infrarouge.

- L'éthylène utilisé (N-40 Air Liquide), est un produit pur à 99,99%.

- Les solvants, produits commerciaux de la qualité "pour analyses" ou "pour spectroscopie", ont été distillés dans les mêmes conditions.

Cuves et préparation des solutions :

- Les cuves utilisées d'épaisseurs fixes sont équipées de faces de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium. Les épaisseurs obtenues grace à des feuilles de plomb ou de cuivre, sont déterminées le plus souvent par la méthode des franges d'interférence.

- Les manipulations à basses températures ont été réalisées à l'aide d'une cellule mise à notre disposition par le laboratoire de spectroscopie infrarouge de la faculté des sciences de Bordeaux. Elle est constituée d'un corps en cuivre en contact avec un réservoir métallique contenant le mélange réfrigérant (acétone + neige carbonique).

Cette cellule est placée dans une double enveloppe dans laquelle circule de l'air sec pour éviter la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique.

- Les concentrations des solutions ont été déterminées par pesée à 0,1 mg près. Dans le cas de l'éthylène, les solutions ont été préparées par barbotage du gaz dans le solvant sans détermination de concentration.

Appareillage :

- Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 225 équipé d'un avant-prisme en bromure de potassium et de deux répliques de réseaux à 30 et 150 traits par millimètre,ou d'un spectromètre Beckman, modèle I.R. 9, équipé d'un avant-prisme en bromure de potassium, et de deux répliques de réseaux à 50 et 150 traits par millimètre. Les deux appareils ont été étalonnés à l'aide des spectres de référence des molécules H_2O, HCl, HBr, CO_2, NH_3 et CH_4 à l'état gazeux (128). La précision de lecture des fréquences est de 1 cm^{-1}, sauf pour les solutions d'éthylène, où du fait de la forme des bandes obtenues, elle est de 2 cm^{-1}. Les largeurs de fentes spectrales choisies sont toujours inférieures à 0,6 cm^{-1}.

BIBLIOGRAPHIE

1. - G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
2. - M.L. JOSIEN, Pure Appl. Chem., 1962,*4*,33.
3. - M.L. JOSIEN, J.Chim.phys., 1964,*61*,245.
4. - R.L. WILLIAMS, Ann.Reports.Prog.Chem., 1961,*58*,34.
5. - O.P. GIRIN et N.G. BAHKSHIEV, Soviet Phys.Uspekhi, 1963,*79*,106.
6. - J. DEVAURE, Thèse, Bordeaux, 1968.
7. - C.M. HUGGINS et G.C. PIMENTEL, J.chem.Phys., 1955,*23*,896.
8. - V.M. CHULANOVSKI et M.P. BURGOVA, Opt.i.Spektroskopiya,1957,*2*,330.
9. - M.L. JOSIEN, J.P. LEICKNAM et N. FUSON, Bull.Soc.chim., 1958, p.188.
10. - A. ALLERHAND et P.R. SCHLEYER, J.amer.chem.Soc., 1963,*85*,1715.
11. - I. ROSSI, N.V. THANH, C. BRODBECK et C. HAEUSLER, Can.J,Chem., 1970,*48*,3362.
12. - P.V. HUONG, Rev.Inst.Franc.Pétrole, 1963,*18*,n°9.
13. - P.V. HUONG et G. TURRELL, J.mol.Spectr., 1968,*25*,185.
14. - A.V. IOGANSEN et G.A. KURKCHI, Opt.Spectry , 1962,*13*,267.
15. - G.A. KURKCHI et A.V. IOGANSEN, Opt.Spectry , supplément 3,1968,65.
16. - H. KEINITZ, Naturwissenschaften, 1955,*42*,511.
17. - C. LA LAU, Spectrochim. Acta, 1959, 14, 181.
18. - A.R.H. COLE et A.J. MICHELL, Spectrochim.Acta, 1964,*20*,747.
19. - P.A. BAZHULIN et A.V. CHEKUNOV, Opt.Spectry, 1966,*20*,238.
20. - C. PERCHARD et A. NOVAK, Spectrochim.Acta, 1967,*23 A*,1953.
21. - M. ITO et T. SHIGEOKA, J.chem.Phys., 1966,*44*,1001.
22. - P.W. ALLEN et L.E. SUTTON, Acta Crist., 1950,*3*,46.
23. - B. BAK,L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, J.chem.Phys., 1954,*22*,2013.
24. - B. BAK, D. CHRISTENSEN, J. RASTRUP-ANDERSEN et E. TANNENBAUM, J.chem.Phys., 1956,*25*,892.

25. - B. BAK, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, Disc.Faraday Soc., 1955,*19*,30.
26. - B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, J.chem.Phys., 1956,*24*,720.
27. - L.V. VILKOV, P.A. AKISHIN et V.L. PRESNJAKOVA, Zh.Strukt.Khim., 1962,*3*,5.
28. - V. SCHOMAKER et L. PAULING, J.amer.chem.Soc., 1939,*61*,1769.
29. - G. HERZBERG, "Infrared and Raman spectra",Van Nostrand, New-York,1956.
30. - J.K. WILMHURST et H.J. BERNSTEIN, Can.J.Chem.,1957,*35*,1183.
31. - M. RICO, J.M. ORZA et J. MORCILLO, Spectrochim.Acta,1965,*21*,689.
32. - M. RICO, M.B. BARRACHINA et J.M. ORZA, J.mol.Spectr., 1967,*24*,133.
33. - R.C. LORD et F.A. MILLER, J.chem.Phys., 1942,*10*,328.
34. - E. GALLINELLA, B. FORTUNATO et P. MIRONE, J.mol.Spectr.,1967,*24*,345.
35. - J.G. KIRKWOOD dans W. WEST et R.T. EDWARDS, J. chem.Phys., 1937,*5*,14.
36. - E. BAUER et M. MAGAT, J.Phys.Rad., 1938,*9*,319.
37. - C.J.F. BOTTCHER, "Theory of Electric Polarisation".Elsevier, Amsterdam, 1952.
38. - J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN, J.Chim.phys., 1957,*77*,761.
39. - A.D.E. PULLIN, Spectrochim.Acta, 1958,*13*,125.
40. - A.D.E. PULLIN, Spectrochim.Acta, 1960,*16*,12.
41. - A.D.E. PULLIN, Proc.Roy.Soc., 1960,*A 255*,39.
42. - A.D. BUCKINGHAM, Proc.Roy.Soc., 1958,*A 248*,169.
43. - A.D. BUCKINGHAM, Trans.Farad.Soc., 1960,*56*,753.
44. - A.D. BUCKINGHAM, Proc.Roy.Soc., 1960,*A 255*,32.
45. - J. DEVAURE, P.V. HUONG et J. LASCOMBE, J.Chim.Phys.,1968,*65*,1686.
46. - L.J. BELLAMY, Spectrochim.Acta, 1958,*13*,60.
47. - L.J. BELLAMY, H.E. HALLAM et R.L. WILLIAMS, Trans.Faraday Soc., 1958,*54*,1120.
48. - L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, Trans.Faraday Soc., 1959,*55*,14.
49. - E.A. CUTMORE et H.E. HALLAM, Trans.Faraday Soc., 1962,*58*,41.
50. - G.L. CALDOW et H.W. THOMPSON, Proc.Roy.Soc., 1960,*A 254*,1.
51. - E.B. WILSON Jr, Phys.Rev., 1934,*45*,706.
52. - P. DORVAL, J. LAURANSAN, J.J. PERON et P. SAUMAGNE, J.mol.Structure, 1968,*2*,73.
53. - W.S. FYFE, J.chem.Phys., 1953,*21*,2.
54. - W.G. SCHNEIDER, J.chem.Phys., 1955,*23*,26.

55. - J.H. GIBBS, J.phys.Chem., 1955,*59*,644.
56. - H.A. STUART, "Die Struktur der freien Molekuls", Springer Verlag Berlin, 1952 , " Calottes atomiques de STUART et BRIEGLIEB ", Leybold, Edition PH 24F.
57. - J.E. LENNARD-JONES, Proc.Roy.Soc., 1949,*A 198*,114.
58. - H. LUMBROSO, communication privée.
59. - L.E. SUTTON (Ed), "Tables of interatomic distances", Chemical Society, London, 1958.
60. - M. SENECHAL, P. DORVAL et P. SAUMAGNE, C.R.Acad.Sci.,1969,*269 B*,1157.
61. - A. HIDALGO, J.Phys.Rad., 1955,*16*,366.
62. - P. CHIORBOLI, B. FORTUNATO et C. MARANI CASADIO, Bollettino, 1968,*26*,181.
63. - I.C. HISATSUNE et E.S. JAYADEVAPPA, J.chem.Phys., 1960,*32*,565.
64. - D.W. SCOTT, J.mol.Spectr., 1969,*31*,451.
65. - D.W. SCOTT, J.mol.Spectr., 1971,*37*,77.
66. - J.P. LEICKNAM, Thèse, Paris, 1966.
67. - P.V. HUONG, M. COUZI et J. LASCOMBE, J.Chim.phys., 1967,*64*,1056.
68. - P. MIRONE et G.F. FABBRI, Gazz.chim.Ital., 1956,*86*,1079.
69. - P. DORVAL, J. LAURANSAN et P. SAUMAGNE, Spectrochim.Acta, 1970,*26 A*,1007.
70. - B.I. STEPHANOV, Nature, 1946,*157*,808.
71. - N.D. SOKOLOV, Ann.Chimie, 1965,*10*,497.
72. - S. BRATOZ et D. HADZI, J.chem.Phys., 1957,*27*,991.
73. - A.V. RAKOV, Proceedings of the P.N. Lebedev Physics Institute, 1964,*27*,109.
74. - G.P. BUYAN, I.I. KONDILENKO et V.E. POGORELOV, Opt.Spectry , 1969,*27*,132.
75. - A.E. BOLDESKUL et V.E. POGORELOV, Opt.Spectry , 1970,*28*,248.
76. - D. LEGAY, Thèse 3ème cycle, Paris, 1970.
77. - J. JACOB, J. LECLERC, J. VINCENT-GEISSE, J.Chim.phys., 1969,*66*,970.
78. - J. SOUSSEN-JACOB, J. VINCENT-GEISSE, D. BAULIEU et J. TSAKIRIS, J.Chim.phys., 1970,*67*,1118.
79. - D.A. RAMSAY, J.amer.chem.Soc., 1952,*74*,72.
80. - J. MORCILLO, J. HERRANZ et M.J. de la CRUZ, Spectrochim.Acta, 1959,*15*,497.

81. - Y. KAKIUTI, T. SHIMOZAWA et R. SUZUKI, J.mol.Spectr., 1967,*23*,372.
82. - R.A. RUSSEL et H.W. THOMPSON, Spectrochim.Acta, 1957,*9*,133.
83. - R.N. JONES et K.S. SHESHADRI, Spectrochim.Acta, 1963,*19*,1013.
84. - A. CABANNA et C. SANDORFY, Spectrochim.Acta, 1960,*16*,335.
85. - J. LASCOMBE, P.V. HUONG, H. MORISSON, J. DEVAURE et M.L. JOSIEN, J.Chim.phys., 1964,*61*,1414.
86. - J. CORSET, P.V. HUONG et J. LASCOMBE, C.R.Acad.Sci.,1966,*262 B*,959.
87. - J. FRENKEL, "Kinetic theory of liquids", Dover publications, New-York, 1956.
88. - I.I. SOBEL'MAN, Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R.,ser.fiz.,1953,*17*,554.
89. - S. BRATOZ, J. RIOS et Y. GUISSANI, J.chem.Phys., 1970,*52*,439.
90. - B.P. STOICHEFF, Can.J.Chem., 1954,*32*,339.
91. - P.V. HUONG, J. JACOB et J. VINCENT-GEISSE, C.R.Acad.Sci.,1968,*266 B*,1117.
92. - W. LÜTTKE et R. MECKE, Z.physik.Chem., 1950,*196*,56.
93. - C.M. HUGGINS et G.C. PIMENTEL, J.Phys.Chem., 1956,*60*,1615.
94. - H. TSUBOMURA, J.chem.Phys., 1955,*23*,2150.
95. - R. MECKE, Disc.Faraday Soc., 1950,*9*,161.
96. - D.N. SHCHEPKIN, Opt.Spectry , 1965,*19*,395.
97. - N.Q. CHAKO, J.chem.Phys., 1934,*2*,644.
98. - S.R. POLO et M.K. WILSON, J.chem.Phys., 1955,*23*,2376.
99. - W.C. MALLARD et J.W. STRALEY, J.chem.Phys., 1957,*27*,877.
100. - W.B. PERSON, J.chem.Phys., 1958,*28*,319.
101. - P. MIRONE, Spectrochim.Acta, 1966,*22*,1817.
102. - G.L. CALDOW, D. CUNLIFF-JONES et H.W. THOMPSON, Proc.Roy.Soc., 1960,*A 254*,17.
103. - W.E. THOMPSON et G.C. PIMENTEL, Z.Elektrochem., 1960,*64*,748.
104. - P. ARNAULD, Bull.soc.chim., 1961, p.1037.
105. - E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, " Molecular vibrations ", Mc Graw-Hill, New-York, 1955.
106. - H. SPEDDING et D.H. WHIFFEN, Proc.Roy.Soc., 1956, *A 238*,245.
107. - L.A. EVSEEVA, A.G. FINKEL, L.M. SVERDLOV et L.V. PROMINA, Zh.Prikl. Spektrosk., 1969,*10*,614.
108. - D. HADZI, "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London, 1959.
109. - S. BRATOZ, "Advances in Quantum Chemistry", vol.3, Academic Press, New-York, 1967.
110. - A.S.N. MURTHY et C.N.R. RAO, J.mol.Structure, 1970,*6*,253.

111. - J.N. MURRELL, Chemistry in Britain, 1969,*5*,107.

112. - M.T. CHENON, Thèse, Paris, 1970.

113. - G. MAVEL, "Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire", Dunod, Paris, 1966.

114. - J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, "High Resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy", vol.2, Pergamon Press, 1966.

115. - G. MAVEL, Thèse, Paris, 1961.

116. - M. MARTIN, Thèse, Paris, 1961.

117. - P. JOUVE, Ann.Phys., 1966,*1*,127.

118. - C.R. KANEKAR, G. GOVIL, C.L. KHETRAPAL et M.M. DHINGRA, Proc. Indian.Acad.Sci., 1967,*65 A*,195.

119. - M. CHALAYE, C.R.Acad.Sci., 1966,*263 B*,1227.

120. - V.I.P. JONES et J.A. LADD, Molecular Physics, 1970,*19*,233.

121. - T. SCHAEFER et W.G. SCHNEIDER, J.chem.Phys., 1960,*32*,1218.

122. - T. SCHAEFER et W.G. SCHNEIDER, J.chem.Phys., 1960,*32*,1224.

123. - J. BARASSIN et H. LUMBROSO, Bull.soc.chim., 1961, p.492.

124. - H. LUMBROSO, Bull.soc.chim., 1963, p.2515.

125. - H. LUMBROSO, C. PIGENET et P. REYNAUD, C.R.Acad.Sci.,1967,*264 B*,732.

126. - L. PIERCE et M. HAYASHI, J.chem.Phys., 1961,*35*,479.

127. - R. THOMAS, C.B. SHOEMAKER et K. EHIKS, Acta Cristal., 1966,*21*,12.

128. - I.U.P.A.C., Tables of wavenumbers for calibration of infrared spectrometers, Butterworths, London, 1961.

VU

Le Président du Jury,

P. SAUMAGNE

VU

Le Directeur de l'U.E.R.
des Sciences de la Matière et de la Mer,

A. LUCAS

Vu et permis d'imprimer,
BREST, le 6 Octobre 1971

Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale,

R.F. LE BRIS

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE